

SÉRIE A, N° 1935

N° D'ORDRE :

2802

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice ANGLADE

Agrégé des Sciences Physiques
Professeur au Lycée de Bordeaux

1^{re} THÈSE. — SYNTHÈSES A PARTIR DES DÉRIVÉS DICHLOROALCOYLÉS DE L'ANISOL.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 JUIL 1940 devant la Commission d'Examen.

M. BRUHAT,

Président.

MM. DUPONT.

VAVON.

} *Examineurs.*

BORDEAUX
IMPRIMERIE BIÈRE

18, Rue du Peugue

1940



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

https://archive.org/details/IA41552809_0087



SÉRIE A, N° 1935

N° D'ORDRE :

2802

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice ANGLADE

Agrégé des Sciences Physiques
Professeur au Lycée de Bordeaux

1^{re} THÈSE. — SYNTHÈSES A PARTIR DES DÉRIVÉS DICHLOROALCOYLÉS DE L'ANISOL

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'Examen.



M. BRUHAT,

Président.

MM. DUPONT.

VAVON.

} *Examineurs.*

BORDEAUX
IMPRIMERIE BIERE

18, Rue du Peugue

1940

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraire</i>	H. LEBESQUE.	AUGER.	PORTIER.	Ch. FABRY.
	Emile PICARD.	DANGEARD.	MOLLIARD.	Léon BERTRAND.
	Léon BRILLOUIN.	LESPIEAU.	LAPICQUE.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	MARCHIS.	G. BERTRAND.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	VESSIOT.	ABRAHAM.	BOHN.
	RABAUD.			

PROFESSEURS

M. CAULLERY...	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	FOCH.....	T Mécanique expérimentale des fluides.
Emile BOREL ..	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	PAUTHENIER ..	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN ...	T Chimie physique.	De BROGLIE ...	T Théories physiques.
E. CARTAN	T Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON	T Recherches physiques.	P. JOB	Chimie générale.
J. DRACH	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE	Physique du Globe.
Charles PÉREZ..	T Zoologie.	PRENANT.....	T Anatomie et histologie comparées.
M. GUICHARD ..	T Analyse et mesures chimiques	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL...	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM.	T Botanique.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÈRÈS	Mécanique théorique des fluides.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL	T Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY	T Pétrographie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT	Technique aéronautique.
L. LUTAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH..	T Physique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS ...	Enseignement de Physique.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE ..	T Physique générale et Radioactivité.	CROZE	Recherches physiques.
A. DUFOUR	T Physique (P. C. B.).	DUPONT	T Théories chimiques.
L. DUNOYER ...	Optique appliquée.	LANQUINE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER...	Chimie biologique.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY ..	T Physiologie comparée.	MILLOT	Biologie animale (P.C.B.).
Henri VILLAT ..	T Mécanique des fluides et applications.	F. PERRIN	Théories physiques.
Ch. JACOB	T Géologie.	VAVON	Chimie organique.
P. PASCAL	T Chimie générale.	G. DARMOIS ...	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
M. FRÉCHET....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	CHATTON	T Biologie maritime.
E. ESCLANGON..	T Astronomie.	AUBEL	Chimie biologique.
M ^{me} RAMART		Jacques BOURCART	Géographie physique et Géologie dynamique.
LUCAS	T Chimie organique.	Mme JOLIOT-CURIE	Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN	T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ	Biologie animale (P.C.B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P.C.B.).
		BOULIGAND	Mathématiques.
		CHAUDRON	Chimie (P.C.B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DUPONT
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR VAVON
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

*Hommage de très respectueuse
gratitude.*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR RAYMOND QUELET

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

*En témoignage de ma profonde
reconnaissance.*



INTRODUCTION

On appelle *chloroalcoylation*, toute fixation d'une chaîne aliphatique chlorée sur un noyau benzénique.

La chloroalcoylation est une méthode de synthèse féconde, applicable à un grand nombre de corps possédant le noyau benzénique. Les dérivés chlorés qu'elle fournit sont le point de départ de synthèses organiques très importantes. Le présent travail est destiné à montrer la variété des synthèses qu'il est possible d'effectuer à partir d'un éther-oxyde phénolique : l'anisol, qui se prête à une double chloroalcoylation.

Théorie générale de la chloroalcoylation.

Un composé benzénique Ar-H se condense avec un aldéhyde aliphatique, en présence d'acide chlorhydrique, suivant la réaction :



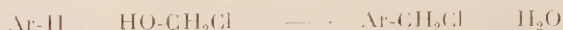
L'aldéhyde formique convient particulièrement bien à ce type de réactions et donne facilement un dérivé chlorométhylé. La réaction de chlorométhylation s'écrit :



Cette réaction s'explique par la formation d'un composé intermédiaire : l'alcool chlorométhylque :



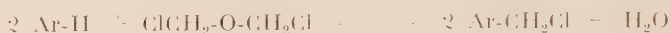
Cet alcool réagit sur la molécule Ar-H dont l'atome d'hydrogène est particulièrement mobile :



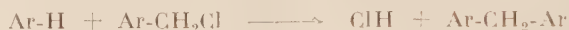
On admet aussi généralement que cet alcool donne de l'oxyde de méthyle dichloré :



qui réagit sur le composé benzénique :



Malheureusement cette réaction de chlorométhylation n'est pas instantanée, elle s'accompagne d'une réaction secondaire : la condensation du dérivé chlorométhylé formé avec une partie du composé benzénique initial qui n'a pas encore réagi :



Le composé formé est donc un dérivé du diphenylméthane, dont la production peut être très importante dans certains cas.

Historique.

Les premiers essais de chlorométhylation datent de 1901¹, ils portent sur certains phénols substitués, possédant ainsi un atome ou groupement très électronégatif (Cl, Br, NO₂, CHO, etc.) qui modifie convenablement la mobilité des atomes d'hydrogène du noyau benzénique. Ces phénols donnent avec d'excellents rendements les dérivés chlorométhylés lorsqu'on les traite par l'aldéhyde formique en présence d'acide chlorhydrique. De ces dérivés découle une synthèse très intéressante des alcools hydroxybenzyliques substitués.

En 1913, Sommelet² effectue la chlorométhylation des

1. Bayer et Cie, *D.R.P.*, n° 113.512; 132.475; 136.680. — Stoermer et Behn, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 32, 1901, p. 2455.

2. Sommelet, *C.R.*, 157, 1913, p. 1443.

carbures benzéniques au moyen de l'oxyde de méthyle monochloré, ce qui permet à Stephen, Short et Gladding³ de préparer par une variante de cette méthode, en 1920, le chlorure de benzyle et ses homologues. C'est Blanc⁴ qui en 1923 réussit dans d'excellentes conditions la chlorométhylation du benzène et de ses homologues.

Mais les essais de chlorométhylation des éthers-oxydes phénoliques sont restés longtemps infructueux, c'est ainsi que Stephen, Short et Gladding⁵, ainsi que Sommelet⁶ n'ont pu obtenir que des dérivés du diphenylméthane.

R. Quelet⁷ le premier a montré que la méthode de chlorométhylation pouvait s'étendre aux éthers-oxydes phénoliques. L'importance des travaux de R. Quelet doit être soulignée. Sa méthode s'applique à un nombre considérable d'éthers-oxydes phénoliques et de plus, elle se généralise en remplaçant l'aldéhyde formique par ses homologues. *R. Quelet a donc créé la chloroalcoylation*. Sa méthode l'a conduit aux synthèses d'un très grand nombre de corps intéressants : connus ou nouveaux.

Si nous comparons les techniques, nous ne pouvons parler que de la chlorométhylation. Trois procédés sont utilisés :

1° Sommelet⁸ condense le composé benzénique avec de l'oxyde de méthyle monochloré en présence de chlorure stannique :



2° Stephen, Short et Gladding⁹ condensent le composé benzénique avec de l'oxyde de méthyle dichloré en présence de chlorure de zinc. Cet oxyde brut est obtenu en traitant le formol par un courant de gaz chlorhydrique.



3. Stephen, Short et Gladding, *J. Chem. Soc.*, 117, 1920, p. 510, 527.

4. Blanc, *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1923, p. 313.

5. Stephen, Short et Gladding, *loc. cit.*

6. Sommelet, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1914, p. 107.

7. R. Quelet, *C.R.*, 196, 1933, p. 157 et *C.R.*, 202, 1936, p. 956.

8. Sommelet, *loc. cit.*

9. Stephen, Short et Gladding, *loc. cit.*

3° Blanc¹⁰ sature directement, par un courant de gaz chlorhydrique, un mélange du produit à transformer, d'aldéhyde formique (trioxyméthylène) et de chlorure de zinc (catalyseur).

Cette technique a été adoptée par R. Quelet et par moi-même en modifiant les conditions du milieu (température, catalyseur) et en remplaçant le trioxyméthylène par le formol.

Objet de ce travail.

Poursuivant l'étude de la chloroalcoylation, j'ai limité mes recherches à un éther-oxyde phénolique : l'anisol se prêtant à une dichloroalcoylation, donc à une généralisation de la méthode et j'ai essayé de montrer la diversité des synthèses pouvant résulter d'un dérivé dialcoylé.

J'ai d'abord étudié la préparation du dérivé dichlorométhylé et montré dans quelles conditions il pouvait être obtenu avec un bon rendement. Partant de cette matière première, j'ai étudié :

1° Les actions : de l'acide bromhydrique, du magnésium, des organo-magnésiens et de l'hydrogène.

2° La préparation du diméthylol-2-4 anisol, de son ester acétique et de ses éthers-oxydes, ainsi que l'action de la chaleur sur ces éthers-oxydes.

3° L'action de l'hydrogène et du chlorure d'acétyle sur ces diéthers-oxydes, afin de mettre en évidence les affinités chimiques différentes des deux fonctions identiques, mais situées dissymétriquement dans la molécule.

4° La chlorométhylation de l'aldéhyde anisique, afin d'obtenir facilement le méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène; puis l'action des organo-magnésiens sur ce corps et enfin l'action sélective de l'hydrogène naissant sur les chaînes, en ortho par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique.

5° La synthèse du diméthylal-2-4 anisol et certaines réactions de Perkin avec cet aldéhyde.

10. Blanc, *loc. cit.*

6° La synthèse du di-éthylnitrite-2-4 anisol et le passage au diacide, ainsi qu'à ses esters et sa monoamide; enfin l'action de l'hydrogène sur le nitrile.

7° La chloroéthylation du dérivé chlorométhylé de l'anol, d'où la synthèse d'un glycol possédant une fonction alcool primaire et une fonction alcool secondaire.

Ces travaux gravitent tous autour d'une même matière première initiale : le dérivé dichlorométhylé de l'anol. J'ai pu préparer de nombreux corps nouveaux et explorer ainsi les principales fonctions de la chimie organique. Le dernier chapitre est une généralisation de la méthode de chloroalcoylation, destinée à montrer la possibilité de la dichloroalcoylation.

Il m'est tout spécialement agréable de remercier M. G. Dupont, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu réserver à mon travail un accueil très favorable et l'honorer de ses encouragements.

M. Vavon, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a témoigné à mes efforts un intérêt et une bienveillance qui m'ont été infiniment précieux : je tiens à lui dire, combien j'en ai été touché et à lui exprimer mes sentiments de vive gratitude.

Je dois à M. R. Quelet, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, un témoignage particulier de reconnaissance : avec une affabilité qui ne s'est pas démentie, il a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, guider mes recherches et les orienter dans le sens qui leur ont permis d'aboutir aux résultats que je présente aujourd'hui.

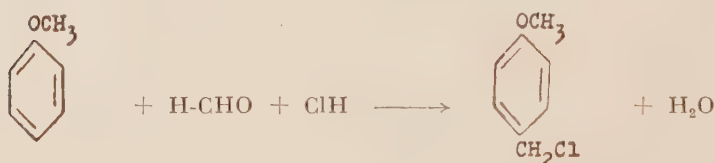
J'adresse enfin à M. J. Allard, assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux, mes bien vifs remerciements pour l'aide si cordiale et si utile qu'il m'a donnée, avec une complaisance inépuisable, pendant tout le cours de mes travaux.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DU DICHLOROMÉTHYL-2-4 ANISOL

Ce corps prend naissance lorsqu'on sature un mélange d'anisol et de formol en excès, à une température voisine de 30^o. J'ai essayé de reprendre cette méthode de synthèse en modifiant les proportions des corps en présence, ainsi que les conditions de température, sans jamais obtenir un rendement supérieur à 20 %. Cet insuccès relatif peut s'expliquer ainsi. Lorsqu'on chlorométhyle l'anisol vers 0^o, on obtient deux réactions :

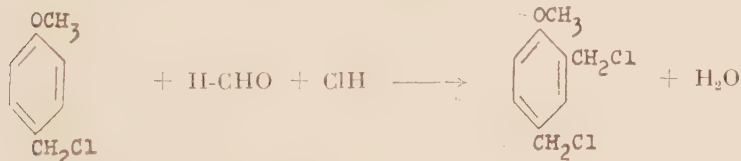
1^o La réaction normale, qui est lente :



2^o L'action de l'anisol non encore utilisé sur le dérivé chlorométhylé déjà formé.



La vitesse de cette deuxième réaction croissant rapidement en fonction de la température, elle devient peu à peu prépondérante, ce qui diminue les chances de succès dans la préparation du dichlorométhyl-2-4 anisol par chlorométhylation directe de l'anisol, la vitesse de la réaction :



étant encore faible vers 20°.

On est tout naturellement amené à réaliser la réaction en deux temps, afin d'éliminer l'anisol qui n'intervient pas dans cette dernière réaction et c'est ainsi que M. R. Quelet et moi-même² avons obtenu le dérivé dichlorométhylé de l'anisol.

1° Préparation du chlorure d'anisyle.

Le chlorure d'anisyle est préparé par une des méthodes décrites par R. Quelet et J. Allard³.

Dans un flacon Erlenmeyer d'un litre on place un mélange de :

Anisol.....	324 g.	(3 mol.)
Formol à 40 %.....	250 cm ³	(3,3 mol.)

Le récipient est placé dans un mélange de glace et de sel, un agitateur mécanique assure un brassage constant des liquides pendant qu'on fait passer un rapide courant de gaz chlorhydrique de manière que la température se maintienne au voisinage de 15°. Après saturation, le mélange est traité par la glace et l'éther de pétrole afin d'extraire le produit désiré, puis on décante, lave à l'eau, à la soude à 10 % et

2. R. Quelet et M. Anglade, *C.R.*, 203, 1936, p. 262.

3. R. Quelet et J. Allard, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1936, p. 1794.

enfin à l'eau. Après décantation, on sèche rapidement avec du sulfate de sodium, on chasse l'éther de pétrole par chauffage au bain-marie et on distille immédiatement. On obtient d'abord 54 g. d'anisol n'ayant pas réagi, distillant vers 60°, sous la pression de 17 mm. de mercure, puis 306 g. d'un liquide distillant entre 115°-120° sous la pression de 17 mm. de mercure.

Ce liquide est un mélange de chlorure d'anisyle (90 %) et de chlorure d'orthométhoxybenzyle (10 %)⁴. Enfin il reste dans le ballon un mélange de solides renfermant principalement du diméthoxy-4-4' diphénylméthane.

Le rendement de cette réaction en chlorures est de 65 %. On pourrait d'ailleurs admettre un rendement meilleur en tenant compte de l'anisol récupéré.

2° Préparation du dichlorométhyl-2-4 anisol.

Cette préparation s'effectue toujours par la même méthode de chlorométhylation.

Dans un flacon d'Erlenmeyer d'un litre, on place un mélange de :

Chlorure d'anisyle ...	213 g.	(2 mol.)
Formol à 40 %.....	250 cm ³	(3,33 mol.)

On réalise une agitation constante pour assurer le mélange des liquides, tandis qu'on fait passer un rapide courant de gaz chlorhydrique jusqu'à saturation. La réaction est très exothermique, la température s'élève vers 80° et s'y maintient, l'opération dure environ une heure et demie. On traite alors le mélange par la glace, le bichlorure se prend en masse. On lave le solide à l'eau, puis on le dissout dans l'éther. Cette solution est lavée à l'eau, puis à la soude à 10 % et enfin à l'eau ; on décante soigneusement. Par évaporation du solvant on ob-

4. R. Quiclet et J. Allard, *loc. cit.*

tient 330 g. d'un corps cristallisé en belles aiguilles. Le rendement de cette préparation est de 80 %.

On peut donc dire que la préparation du dichlorométhyl-2-4 anisol s'obtient à partir de l'anisol avec un rendement de 52 %, sensiblement trois fois plus grand que celui obtenu en essayant de réaliser en un temps la dichlorométhylation de l'anisol.

3° Constantes du dichlorométhyl-2-4 anisol.

C'est un solide très soluble dans la plupart des solvants organiques. Il est plus soluble à chaud qu'à froid dans l'acide acétique, ce qui permet une purification facile du corps. Il est à noter que l'évaporation ou le refroidissement d'une solution alcoolique ne donne pas un solide bien cristallisé. J'ai obtenu de beaux cristaux par évaporation lente d'une solution du chlorure dans l'éther ou dans le chloroforme. Le dichlorométhyl-2-4 anisol solide a une très faible odeur éthérée, sa solution dans l'éther est vésicante. Ses constantes physiques sont :

F : 66°

Eb₁₈ °: 160°

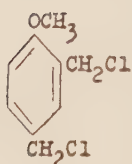
Dosage du chlore : Méthode de Baubigny.

Mat. : 0,2102 g. Volume NO₃Ag N/10 utilisé : 20,4 cm³

	Calculé (pour C ₉ H ₁₀ OCl ₂)	Trouvé
Cl %	34,63	34,45

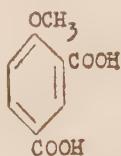
4° Constitution du dichlorométhyl-2-4 anisol.

Conformément à la règle d'orientation d'Holleman, le groupe -OCH₃, fixé sur le noyau benzénique, détermine la substitution en para quand la position est libre et en ortho quand la position en para est occupée. On peut donc déjà admettre comme formule du dichlorométhyl-2-4 anisol :



Les positions des deux radicaux $-\text{CH}_2\text{Cl}$ peuvent être fixées d'une manière certaine par oxydation permanganique à chaud.

On chauffe pendant quatre heures au bain-marie 10 g. de bichlorure dans 450 cm^3 d'une solution de permanganate à 5%. Après filtration, lavage et traitement par une solution d'acide chlorhydrique, on obtient un solide blanc : c'est l'acide (paraméthoxy) isophtalique :



C'est un corps cristallisé, soluble dans l'eau bouillante et l'alcool. La solution alcoolique donne de petits cristaux. :

F : 275° ⁵

Ce corps ne peut être confondu avec son isomère l'acide (paraméthoxy)phtalique :



Corps cristallisé : F : 170° .

5° Action de l'acide bromhydrique.

D'une façon générale, on sait que les éthers-oxydes phénoliques, chauffés avec une solution concentrée d'acide bromhydrique, sont désalcylés et conduisent ainsi, souvent avec de bons rendements, aux phénols correspondants.

J'ai pensé qu'on pouvait, par cette méthode, passer du dichlorométhyl-2-4 anisol au dichlorométhyl-2-4 phénol, réalisant, par un moyen détourné, la chlorométhylation du phénol qui, jusqu'à ce jour, n'a pu être réalisée avec succès.

Le résultat n'a pas été conforme à mes espérances. L'acide bromhydrique ne fait que produire une substitution du brome au chlore, on passe au dibromométhyl-2-4 anisol.

J'ai d'abord préparé l'acide bromhydrique par la méthode bien connue de l'action du gaz sulfureux sur le brome en présence de glace pilée. Le produit est ensuite distillé, on ne conserve que la partie qui passe à 125°-126°, sous la pression normale. Cette solution contient 48 % d'acide bromhydrique.

Pour préparer le dibromométhyl-2-4 anisol, on place dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange de :

Dichlorométhyl-2-4 anisol.....	102,5 g.	(0,5 mol.)
Acide bromhydrique	150 cm ³	(1,3 mol.)

On chauffe demi-heure au bain-marie, après refroidissement on essore et obtient 146 g. de dibromométhyl-2-4 anisol. Le rendement de la réaction est donc quantitatif.

Ce corps est comme le chlorure correspondant soluble dans la plupart des solvants organiques. Les solutions dans l'éther et le chloroforme donnent, par évaporation, de belles aiguilles incolores :

F : 92°

La solution éthérée est également vésicante.

Dosage du brome : Méthode de Baubigny :

Mat. : 0,3179 g. Volume NO₃Ag N/10 utilisé : 21,6 cm³

	Calculé (pour C ₉ H ₁₀ OBr)	Trouvé
Br, %	54,42	54,35

J'ai encore tenté de passer au phénol par action de l'acide bromhydrique sur le dibromométhyl-2-4 anisol. A cet effet, dans le même ballon que précédemment, j'ai chauffé, tout en agitant, un mélange de :

Dibromométhyl-2-4 anisol	98 g.	(0,33 mol.)
Acide bromhydrique	100 cm ³	(0,87 mol.)

Si la température ne dépasse pas 100°, par chauffage au bain-marie, il ne se produit aucune réaction. Si on chauffe au bain d'huile au-dessus de 150°, la matière se résinifie peu à peu, mais on n'observe pas le dégagement de bromure de méthyle qui caractérise l'action de l'acide bromhydrique sur les éthers-oxydes phénoliques à groupement méthylé.

6° Action du magnésium.

J. Ducasse⁶ a remarqué, à propos du méthoxy-2 méthyl-5 α -chloro-toluène, que les dérivés chlorométhylés des éthers-oxydes phénoliques se prêtent mal à la réaction de Grignard. Le magnésien formé réagit sur le chlorure pour donner un produit de duplication. Il est évident que, si le dichlorométhyl-2-4 anisol donne lieu à cette dernière réaction, on risque d'obtenir, par suite de la présence des deux fonctions chlorées, des produits, de masses moléculaires très élevées, dus à des duplications successives. Néanmoins, j'ai tenté la préparation du magnésien normal.

On utilise pour cela :

Magnésium	15 g.	(0,6 at.)
Dichlorométhyl-2-4 anisol . . .	51 g.	(0,25 mol.)

On place le magnésium recouvert d'éther anhydre dans un ballon à trois tubulures. Le ballon est muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'une boule à brome.

6. J. Ducasse, thèse Paris, 1937, p. 57.

On lance l'agitateur, on ajoute une goutte de brome pour amorcer la réaction, puis on laisse tomber peu à peu la solution de chlorure dans l'éther anhydre. La réaction démarre, se poursuit quelques minutes, puis s'arrête. On décante, lave à l'eau, puis laisse évaporer l'éther. On récupère sensiblement tout le chlorure.

La réaction ne pouvant avoir lieu directement, j'ai essayé de la déclencher par entraînement⁷.

On prend :

Magnésium.....	24 g.	(1 at.)
Bromure d'éthyle	5 g.	(0,1 mol.)
Dichlorométhyl-2-4 anisol...	51 g.	(0,25 mol.)

On utilise le même ballon que dans la réaction précédente. On place d'abord le magnésium que l'on recouvre d'éther anhydre, puis on lance l'agitateur et on laisse tomber goutte à goutte un mélange constitué par le bromure d'éthyle dilué de son volume d'éther anhydre. Lorsque la préparation du bromure d'éthyle magnésium est terminée, on fait tomber goutte à goutte la solution du chlorure dans l'éther anhydre. La réaction est vive, régulière, l'éther est maintenu à l'ébullition. La réaction dure environ deux heures.

La solution éthérée obtenue est traitée par la glace et quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis lavée et décantée. Après évaporation de l'éther, on obtient quelques grammes d'une résine incristallisable.

Il reste dans le ballon du magnésium en excès enrobé d'un produit blanchâtre. Cet ensemble est traité par l'acide chlorhydrique dilué afin de dissoudre le magnésium ; le résidu solide est ensuite essoré. Sa masse est de 30 g. C'est une résine insoluble dans tous les solvants. Comme je l'ai expliqué, elle provient de duplications successives. Il faut donc admettre que la préparation du magnésien normal est impossible.

7. Grignard, *C.R.*, 193, 1934, p. 625.

7° Action des organo-magnésiens.

Ne pouvant obtenir le magnésien normal, j'ai essayé l'action du bromure d'éthyle magnésium sur le dichlorométhyl-2-4 anisol. R. Quelet⁸ a déjà étudié cette réaction à propos du méthoxy-2 bromo-5 α -chlorotoluène et je pensais pouvoir obtenir la substitution d'un radical alcoyle à chaque atome de chlore. Le résultat n'a pas été conforme à mes prévisions. R. Quelet⁹ avait déjà noté qu'à côté de la double décomposition désirée, se produisait une réaction de duplication. Comme précédemment cette réaction de duplication conduit dans le cas du dichlorométhyl-2-4 anisol à une résine. Mais d'autre part, j'ai obtenu un résultat inattendu, la substitution du brome au chlore.

On prend :

Magnésium	12 g.	(0,5 at.)
Bromure d'éthyle	55 g.	(0,5 mol.)
Dichlorométhyl-2-4 anisol...	51 g.	(0,25 mol.)

Le magnésium est placé dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant ascendant. On ajoute de l'éther anhydre, puis on laisse tomber goutte à goutte le bromure d'éthyle dilué de son volume d'éther anhydre afin d'obtenir le bromure d'éthyle magnésium. Lorsque cette première réaction est terminée, on laisse tomber goutte à goutte la solution du dichlorure dans l'éther anhydre. La réaction est vive, l'éther est maintenu à l'ébullition. Lorsque tout est calmé, on chauffe encore une heure au bain-marie, puis on traite le produit obtenu par la glace, on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on lave, puis décante. Par évaporation de l'éther, on obtient un corps cristallisé et de la résine incristallisable. Après essorage et recristallisation du corps dans l'éther, on a 5 g. de dibromométhyl-2-4 anisol, déjà préparé.

8. R. Quelet, *C.R.*, 198, 1936, p. 2107.

9. R. Quelet, *loc. cit.*

8° Hydrogénation du dichlorométhyl-2-4 anisol.

L'hydrogène naissant ou moléculaire peut permettre de passer d'un dérivé chloré au carbure correspondant. C'est ainsi que le dichlorométhyl-2-4 anisol doit donner le diméthyl-2-4 anisol.



Ce corps a été préparé le plus souvent par méthylation du phénol correspondant et on peut se demander si ce phénol ne contenait pas d'isomères.

La constitution du dichlorométhyl-2-4 anisol est certaine, ce corps cristallisé est parfaitement pur et ne peut contenir d'isomères. Il m'a paru intéressant de préparer, à partir de ce chlorure, le diméthyl-2-4 anisol, afin de préciser ses constantes. Je dois indiquer que J. Ducasse¹⁰ a préparé ce corps par hydrogénation d'éthers-oxydes benzyliques, mais il n'en a donné que le point d'ébullition.

J'ai essayé plusieurs procédés d'hydrogénation dont voici les résultats.

a) Action de la poudre de zinc en milieu alcoolique.

Dans un flacon muni d'un réfrigérant ascendant, on place un mélange de :

Poudre de zinc.....	40 g.	(0,65 at.)
Alcool méthylique	400 cm ³	
Dichlorométhyl-2-4 anisol...	51 g.	(0,25 mol.)

10. J. Ducasse, thèse Paris, 1937, p. 24.

On dissout d'abord le chlorure dans l'alcool et on verse la solution sur la poudre de zinc. On chauffe à l'ébullition pour amorcer la réaction qui se poursuit ensuite d'elle-même. Lorsque tout est calmé, on chauffe une demi-heure au bain-marie, puis on filtre, ajoute de l'eau et chasse l'alcool sous pression réduite. Après refroidissement, on extrait le produit à l'éther, on lave la solution étherée, sèche, chasse l'éther et distille.

On obtient 28 g. du diéther-oxyde méthylique du diméthylol-2-4 anisol, corps qui sera décrit plus loin. Le rendement de la réaction est 60%. J'ai caractérisé le corps ainsi obtenu par sa réaction d'hydrogénation, qui sera développée dans un autre chapitre.

Ainsi ce procédé d'hydrogénation n'a pas donné le résultat désiré.

b) *Action de la poudre de zinc en milieu acétique.*

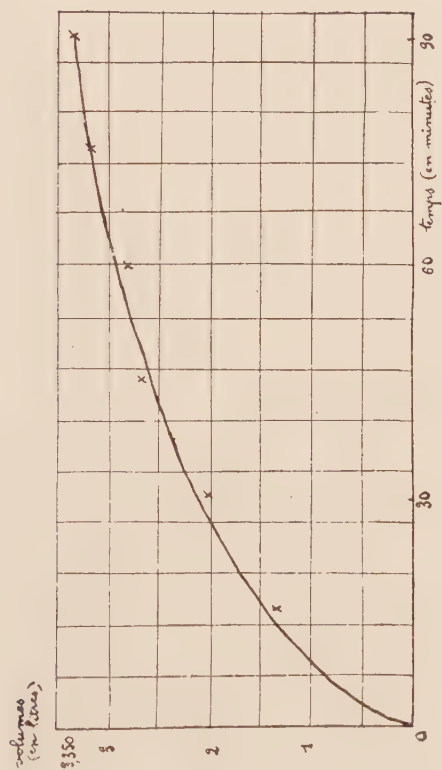
Si l'on recommence la même réaction en remplaçant l'alcool méthylique par l'acide acétique, on obtient, une résinification totale de la matière.

c) *Hydrogénation catalytique.*

L'hydrogénation, à la pression ordinaire, par l'hydrogène gazeux est très lente à une température voisine de 15°, quel que soit le catalyseur utilisé, le solvant étant l'alcool à 95°. Par contre, l'hydrogénation conduit à un résultat convenable, dès que la température atteint 50°. Voici d'ailleurs les résultats obtenus pour une température de 60°. On prend :

Dichlorométhyl-2-4 anisol.....	40 g.
Alcool à 95°.....	200 cm ³
Catalyseur	Nickel de Raney ou Platine d'Adams

La courbe obtenue, en portant en abscisse le temps et en ordonnée les volumes d'hydrogène absorbés, est sensiblement la même quel que soit le catalyseur. Voici celle tracée lorsque le catalyseur est le platine.



Le volume d'hydrogène absorbé en 1 heure 30 minutes est de 3,35 litres, tandis que le volume théorique nécessaire pour avoir le diméthyl-2-4 anisol avec le rendement quantitatif est de 8,74 litres. J'ai arrêté l'hydrogénation lorsque la vitesse de réaction est devenue très faible.

La solution obtenue est traitée par l'eau, le produit est extrait à l'éther. La solution étherée est ensuite lavée à la soude à 10 %, puis à l'eau et séchée avec du sulfate de sodium. Après avoir chassé l'éther, la distillation donne trois fractions.

Fraction I. — Eb ₁₉ :	84°- 86°.....	8 g.
Fraction II. — Eb ₁₉ :	130°-134°.....	8 g.
Fraction III. — Eb ₁₉ :	162°-166°.....	13 g.

La fraction I rectifiée donne le diméthyl-2-4 anisol désiré. J'ai pu ainsi fixer les constantes de ce corps liquide :

$$\text{Eb}_{764} : 192^{\circ} \text{ (corrigée)} \qquad n_D^{20} = 1,5136$$

$$d_4^{20} = 0,9609 \qquad d_o = 0,9772$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 41,62 \qquad R_m = 41,76$$

Analyse :

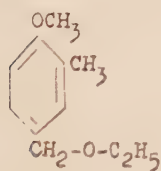
Mat. : 0,2735 g. CO₂ : 0,7979 g. H₂O : 0,2198 g.

	Calculé (pour C ₉ H ₁₂ O)	Trouvé
C %	79,41	79,57
H %	8,82	8,93

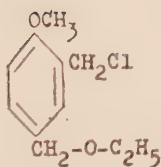
Le rendement en diméthyl-2-4 anisol est de 30 %, ce qui correspond à une absorption de 2,62 litres d'hydrogène.

La fraction II est constituée par un mélange de corps ayant probablement les formules suivantes :

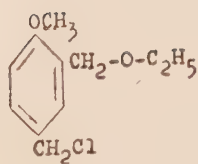
principalement



et

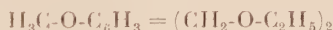


ou



Je n'ai pas pu établir correctement la constitution de ce mélange.

Enfin la fraction III est constituée par du dichlorométhyl-2-4 anisol et du diéther-oxyde éthylique du diméthylol-2-4 anisol. Cet éther-oxyde sera décrit ultérieurement, il a pour formule :



L'addition de soude destinée à neutraliser l'acide chlorhydrique formé dans la réaction accroît faiblement la vitesse de la réaction au début de l'hydrogénation, mais le volume d'hydrogène absorbé reste sensiblement le même. On obtient moins de diméthyl-2-4 anisol et davantage d'éther-oxyde. Ce résultat n'est d'ailleurs pas surprenant, puisque les éthers-oxydes benzyliques, provenant des dérivés chlorométhylés des éthers-oxydes phénoliques, peuvent s'obtenir simplement par dissolution de ces corps dans des solutions alcooliques de potasse.

Afin d'éliminer la production d'éther-oxyde, j'ai essayé de remplacer l'alcool par un solvant inerte, tel que le benzène ou l'éther oxyde de butyle. Même en présence de soude l'hydrogénation n'a pas lieu avec ces solvants.

Revenant au solvant alcoolique, j'ai tenté l'hydrogénation sous la pression de 70 atmosphères. Dans ce cas, la réaction est trop brutale, il y a résinification totale de la substance.

A l'aide du platine d'Adams, j'ai tenté l'hydrogénation en milieu acétique. Elle n'a pas lieu, ni à la pression ordinaire, ni sous la pression de 70 atmosphères.

L'influence du solvant dans l'hydrogénation du dichlorométhyl-2-4 anisol est donc très importante. Il semble que

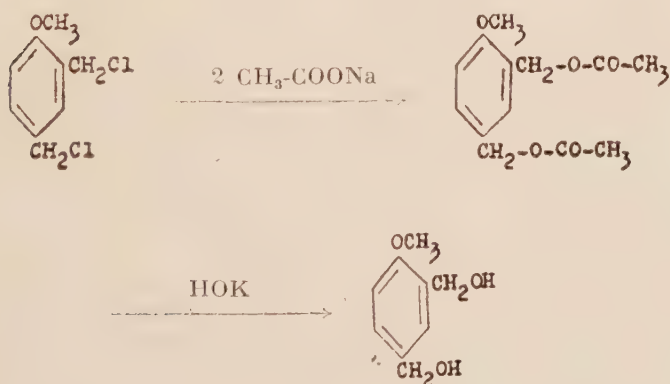
cette réaction ne puisse se réaliser qu'en milieu alcoolique, mais ce solvant intervient en même temps pour donner un éther-oxyde benzylique. On ne peut pas supposer que ce corps constitue un composé intermédiaire car j'ai vérifié que, dans les mêmes conditions, ces éthers-oxydes benzyliques, ne pouvaient s'hydrogéner. D'ailleurs la courbe précédente montre que la vitesse de réaction s'annule peu à peu, l'hydrogénation de ces éthers-oxydes ne se produisant pas.

CHAPITRE II

PASSAGE DU CHLORURE AU DIMÉTHYLOL-2-4 ANISOL ET A QUELQUES ETHERS-OXYDES DE CE GLYCOL. PYROLYSE DES ETHERS-OXYDES.

I. Préparation du glycol et de ses éthers-oxydes.

Le dichlorométhyl-2-4 anisol permet de passer au diméthylol-2-4 anisol, grâce aux transformations suivantes, réalisées par M. R. Quelet et moi-même¹.



Cette série de transformations est indispensable, car la saponification directe du chlorure est impossible. Lorsqu'on agite ce chlorure avec une solution aqueuse de potasse à 20 %, la saponification n'a pas lieu.

1. R. Quelet et M. Anglade, *C.R.*, 203, 1936, p. 262.

Si on chauffe le chlorure avec une solution de potasse ou de carbonate de potassium, on résinifie la matière.

Enfin une solution alcoolique de potasse conduit au diéther-oxyde éthylique du diméthylol-2-4 anisol.

a) *Préparation du diester acétique.*

Dans un ballon d'un litre, on dissout à chaud de l'acétate de sodium fondu, dans l'acide acétique. On prend :

Acétate de sodium fondu....	55 g.	(0,67 mol.)
Acide acétique.....	200 cm ³	

D'autre part, on dissout à chaud le chlorure dans l'acide acétique :

Dichlorométhyl-2-4 anisol...	51 g.	(0,25 mol.)
Acide acétique	200 cm ³	

On ajoute peu à peu cette dernière solution à la première (on obtient un précipité de chlorure de sodium) puis on chauffe deux heures au bain-marie .

On verse alors la solution dans un litre d'eau, l'ester précipite. On l'extract à l'éther, lave, décante, sèche, puis laisse évaporer le solvant; l'ester cristallise. On essore et obtient ainsi 38 g. d'ester. Le rendement de la réaction est donc 60 %.

Constantes physiques du diester acétique.

C'est un solide cristallisé en belles aiguilles blanches très solubles dans la plupart des solvants organiques. J'ai obtenu de très belles aiguilles par évaporation lente d'une solution dans l'éther.

F : 49°-50°

Eb₆ : 180°

Analyse :

Mat. : 0,2532 g. CO₂ : 0,5849 g. H₂O : 0,1433 g.

	Calculé (pour C ₁₃ H ₁₆ O ₅)	Trouvé
C %	61,90	61,74
H %	6,35	6,29
Indice d'ester : 451,6	théoriquement : 450,8	

b) Préparation du glycol.

Dans un ballon de 300 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant, on prépare la solution suivante :

HOK	20 g.	(0,35 mol.)
Alcool à 95°	50 cm ³	
Eau	50 cm ³	

puis on ajoute l'ester :

Diester acétique 31 g. (0,125 mol.)

et on chauffe une demi-heure au bain-marie. Puis on neutralise par l'acide acétique et chasse l'alcool sous pression réduite. Enfin on concentre la solution par évaporation lente sur un bain-marie, le glycol surnage, par refroidissement il se solidifie, après essorage et lavage à l'eau froide, on obtient 18,5 g. de glycol. Le rendement de la réaction est donc de 90 %. Ce corps est soluble dans la plupart des solvants organiques en général beaucoup plus à chaud qu'à froid. Il est, en particulier, soluble dans l'eau et le benzène. J'ai purifié le glycol à l'aide de ce dernier solvant dans lequel il est très peu soluble à froid.

Constantes physiques du diméthylol-2-4 anisol.

C'est un corps solide, cristallisé en aiguilles blanches soyeu-

• ses.

F : 100°-101°

Analyse :

Mat. : 0,2725 g. CO₂ : 0,6396 g. H₂O : 0,1729 g.

	Calculé (pour C ₉ H ₁₂ O ₃)	Trouvé
C, %	64,28	64,02
H %,	7,14	7,05

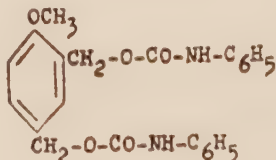
Diphényluréthane.

Elle se prépare facilement par la méthode de Vallée². Dans un petit ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on met un mélange de :

Diméthylol-2-4 anisol	1 g.
Benzène sec	50 cm ³
Isocyanate de phényle	1,5 g.
Sodium	une trace

On chauffe deux heures au bain-marie, puis on bouche le ballon et on laisse refroidir. La phényluréthane, moins soluble à froid, cristallise. On l'essore et la purifie par cristallisation dans l'alcool, solvant dans lequel elle est plus soluble à chaud qu'à froid.

Elle se présente en fines aiguilles :



2. Vallée, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1908, p. 185.

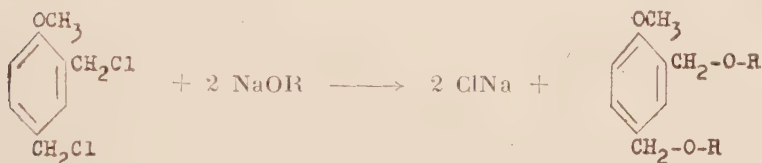
F : 152°

Dosage d'azote : (Méthode de Dumas) :

Mat. : 0,5340 g.	Volume d'azote : 32,5 cm ³
H = 763,6 mm.	t = 22°
	Calculé
	(pour C ₂₃ H ₂₂ O ₅ N ₂)
N %.....	6,89
	Trouvé
	6,92

c) *Ethers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol.*

Ces éthers-oxydes se préparent facilement par action du chlorure sur les alcoolates alcalins suivant la réaction :



On peut obtenir successivement les éthers-oxydes diméthylique, diéthylique, dipropylique, dibutylique avec un rendement de 80 % et l'éther-oxyde di-isoamylique avec un rendement de 70 %.

La méthode de préparation est la même pour tous ces corps. Dans un ballon d'un litre, muni d'un réfrigérant ascendant, on prépare d'abord l'alcoolate alcalin en ajoutant peu à peu du sodium à l'alcool. On utilise :

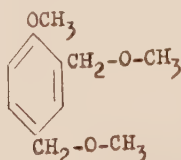
Alcool.....	200 cm ³
Sodium.....	14 g. (0,61 at.)

L'alcool en excès sert de solvant. Pour les alcools butylique et isoamylique, il faut chauffer au bain-marie. Puis on ajoute, par petites fractions, le dichlorométhyl-2-4 anisol solide :

Dichlorométhyl-2-4 anisol...	51 g. (0,25 mol.)
------------------------------	-------------------

Après chaque addition, on chauffe pour amorcer la réaction, puis ensuite on chauffe une heure au bain-marie, enfin on laisse refroidir et on ajoute de l'eau. Lorsqu'il s'agit des alcools méthylique, éthylique ou propylique, on chasse l'alcool sous pression réduite en chauffant au bain-marie, puis, après refroidissement, on extrait l'éther-oxyde à l'éther. Si on a de l'alcool butylique ou isoamylique, on extrait de suite le mélange d'éther-oxyde et l'alcool en excès, à l'éther. On lave, dans tous les cas, la solution éthérée, on sèche, chasse l'éther et distille. Les caractéristiques des éthers-oxydes, ainsi préparés, sont les suivantes :

Ether-oxyde diméthylque :
Di(α-méthoxy-méthyl)-2-4 anisol.



C'est un liquide incolore :

$$\text{Eb}_{18} : 155^{\circ} \quad n_D^{18} = 1,5150 \quad d_4^{18} = 1,072 \quad d_0 = 1,087$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 55,13 \quad R_m = 54,38$$

Analyse :

Mat. : 0,3102 g. CO₂ : 0,7698 g. H₂O : 0,2312 g.

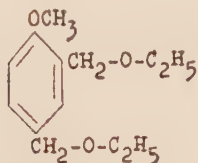
	Calculé (pour C ₁₁ H ₁₆ O ₃)	Trouvé
C %	67,35	67,68
H %	8,16	8,28

Dosage de méthoxyle (Zeisel) :

Mat. : 0,2047 g. 1Ag : 0,7250 g.

	Calculé (pour C ₁₁ H ₁₆ O ₃)	Trouvé
-OCH ₃	47,45	46,72

Ether-oxyde diéthylique :
Di (α-éthoxy-méthyl)-2-4 anisol.



C'est un liquide incolore, inodore

$$\text{Eb}_{16} : 166^{\circ} \quad n_D^{18} = 1,5030 \quad d_4^{18} = 1,026 \quad d_0 = 1,031$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 64,51 \quad R_m = 63,59$$

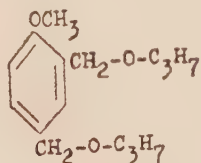
Analyse :

$$\text{Mat.} : 0,2813 \text{ g.} \quad \text{CO}_2 : 0,7194 \text{ g.} \quad \text{H}_2\text{O} : 0,2281 \text{ g.}$$

Calculé
 (pour C₁₃H₂₀O₃)

	Calculé	Trouvé
C %	69,64	69,75
H %	8,93	9,01

Ether-oxyde dipropylique :
Di (α-propoxyméthyl)-2-4 anisol.



C'est un liquide incolore, inodore :

$$\text{Eb}_{17} : 183^{\circ} \quad n_D^{17} = 1,4963 \quad d_4^{17} = 0,997 \quad d_0 = 1,011$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 83,14 \quad R_m = 82,07$$

Analyse :

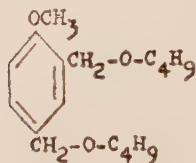
Mat. : 0,2497 g. CO_2 : 0,6523 g. H_2O : 0,2366 g.

Calculé

(pour $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$) Trouvé

C %	71,43	71,25
H %	9,52	9,41

Elther-oxyde dibutylique :
Di(α-butoxy-méthyl)-2-4 anisol.



C'est un liquide incolore, inodore :

Eb_6 : 178° $n_D^{16} = 1,4942$ $d_4^{16} = 0,983$ $d_0 = 0,986$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 83,14 \qquad R^m = 82,07$$

Analyse :

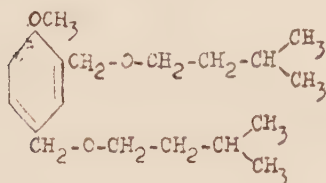
Mat. : 0,2647 g. CO_2 : 0,7051 g. H_2O : 0,2401 g.

Calculé

(pour $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$) Trouvé

C %	72,86	72,65
H %	10,00	10,08

Ether-oxyde di-isoamylique :
Di(α-isoamyloxy-méthyl)-2-4 anisol.



C'est un liquide de faible odeur agréable.

$$\text{Eb}_7 : 188^\circ \quad n_D^{16} = 1,4910 \quad d_4^{16} = 0,965 \quad d_0 = 0,978$$

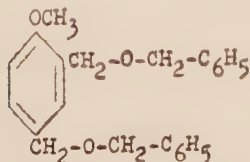
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 92,44 \quad R_m = 91,30$$

Analyse :

Mat. : 0,2758 g. CO₂ : 0,7054 g. H₂O : 0,2561 g.

	Calculé (pour C ₁₉ H ₃₂ O ₃)	Trouvé
C %	74,02	74,21
H %	10,39	10,32

Ether-oxyde dibenzylque :
Di(α-benzyloxy-méthyl)-2-4 anisol.



J'ai essayé de préparer ce corps par la méthode générale précédemment décrite, c'est-à-dire en préparant le benzylate de sodium et faisant ensuite réagir le chlorure. Après distilla-

tion de l'alcool benzylique en excès, il reste un liquide non cristallisable et qui se décompose lorsqu'on le distille, même sous pression de 6 mm.

J'ai tenté d'appliquer un deuxième mode de préparation qui réussit très bien lorsqu'il s'agit des éthers-oxydes précédents. Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on fait une solution de potasse dans l'alcool benzylique, en chauffant à l'ébullition :

Alcool benzylique.....	400 cm ³
HOK	35 g. (0,62 mol.)

puis on ajoute le

Dichlorométhyl-2-4 anisol....	51 g. (0,25 mol.)
-------------------------------	-------------------

On chauffe une heure au bain-marie, on laisse refroidir, ajoute de l'eau, extrait à l'éther, lave, sèche, chasse l'éther, puis l'alcool benzylique.

Il reste encore ici un mélange analogue au précédent, que je n'ai pas réussi à faire cristalliser, ni à distiller sous la pression de 6 mm. de mercure.

Je peux cependant affirmer que ces mélanges contiennent le diéther-oxyde désiré comme je l'établirai plus loin.

II. Pyrolyse des diéthers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol.

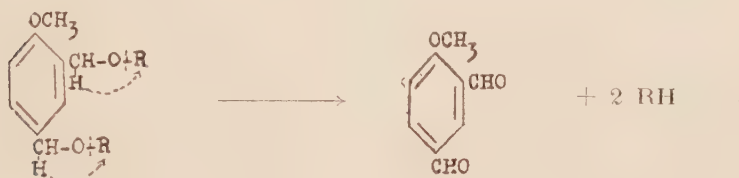
Afin de caractériser la double fonction éther-oxyde benzylique, j'ai soumis les diéthers-oxydes, que je viens de décrire, à l'action de la chaleur. Une telle décomposition a été constatée pour la première fois par Erera³, qui, à partir de l'éther-oxyde de parachloro-benzyle et d'éthyle, a obtenu de l'aldéhyde parachlorobenzoïque et de l'éthane. Après lui, J. Ducasse⁴ a obtenu, à partir des éthers-oxydes de l'alcool méthoxy-2 méthyl-5 benzylique, l'aldéhyde méthoxy-2 méthyl-5 ben-

3. Erera, *Ber.*, 21, 13, 85 (1888).

4. J. Ducasse, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1936, p. 1265.

zoïque. Enfin, R. Quelet et J. Allard⁵ ont montré que le cracking de l'oxyde d'anisyle donnait de l'aldéhyde anisique et du paracrésolate de méthyle.

Dans le cas des diéthers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol, si R est un radical aliphatique, la pyrolyse s'effectue suivant le schéma :



Autrement dit, seule la fonction éther-oxyde benzylique est coupée. Cette coupure s'effectue toujours du côté du radical aliphatique.

L'appareil utilisé comporte un ballon de 250 cm³ surmonté d'une petite colonne à distiller, dont la tubulure latérale aboutit à un ballon à distiller de Würtz, qui communique avec un gazomètre.

On met dans le premier ballon 1/8 de molécule d'un diéther-oxyde et on chauffe doucement à feu nu afin que l'éther-oxyde ne distille pas. Le cracking dure ainsi quatre heures environ.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Les éthers diméthylique et diéthylique distillent sous la pression ordinaire sans décomposition appréciable.

2° Les éthers dipropylique et dibutylique se décomposent dans les mêmes conditions et on recueille dans le gazomètre un volume gazeux de 4,5 litres (volume ramené aux conditions normales) correspondant à 80 % du volume théorique qu'on aurait dû recueillir. Cette différence s'explique par le fait que le diméthylol-2-4 anisol formé dans la réaction est un corps solide qui reste dans le ballon et se résinifie sous l'action de la chaleur. J'ai cessé de chauffer lorsque la matière

5. R. Quelet et J. Allard, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1936, p. 1795.

noirâtre devenait solide dans le ballon; mais, à ce moment, il restait encore de l'éther-oxyde non décomposé.

J'ai identifié les gaz par l'analyse. Enfin, en faisant arriver le gaz butane desséché dans un récipient plongé dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, j'ai pu le liquéfier. La distillation du liquide m'a donné son point d'ébullition :

$$\text{Eb}_{760} = 1^{\circ}$$

En procédant comme je viens de le décrire, on décompose presque totalement le diéther-oxyde, mais on ne met pas en évidence l'aldéhyde formé.

J'ai repris, dans un autre essai, le cracking des éthers-oxydes dipropylique et dibutylique, en utilisant le même appareil, mais en chauffant plus fortement. Le ballon de Würtz étant refroidi par un courant d'eau, il s'y condense une partie de l'éther-oxyde qui distille sans décomposition, entraînant mécaniquement quelques grammes de diméthylal-2-4 anisol, qui se solidifie. Après essorage et recristallisation, l'identification de ce dialdéhyde est facile, grâce à son point de fusion d'abord, à sa semicarbazone ensuite.

Ainsi, j'ai mis nettement en évidence la décomposition des diéthers-oxydes en dialdéhyde et carbures.

3° L'éther-oxyde di-isoamylique se décompose facilement lorsqu'on le chauffe sous la pression ordinaire. L'appareil utilisé est le même, mais on refroidit le ballon de Würtz par un mélange de glace et de sel. Aucun gaz n'est recueilli dans le gazomètre, il se condense dans le ballon 7,2 g. d'isopentane, ce qui correspond à 80 % du poids théorique. J'ai déjà donné l'explication de cette différence. La distillation du carbure obtenu fixe son point d'ébullition :

$$\text{Eb}_{778} : 30^{\circ}5$$

J'ai achevé son identification par l'analyse.

4° Dans le but d'identifier l'éther-oxyde dibenzylique dans le mélange obtenu lors de sa préparation, j'ai soumis ce mélange à l'action de la chaleur. Dans le cas où le radical R est un radical benzylique, les résultats ne sont pas aussi simples que les précédents, car on a deux décompositions possibles.



J. Ducasse⁶ a d'ailleurs observé une décomposition analogue à partir de l'éther benzylique de l'alcool méthoxy-2 méthyl-5 benzylique.

L'appareil que j'ai utilisé est toujours le même. Grâce au gazomètre, j'ai pu vérifier qu'il ne se dégageait aucun gaz, en chauffant à feu nu l'éther-oxyde sous la pression ordinaire.

J'ai chauffé pendant quatre heures 45 grammes du produit brut (ce qui peut correspondre environ à 1/8 de molécule du diéther-oxyde benzylique), j'ai recueilli dans le ballon de Würtz 30 grammes d'un mélange, tandis que la matière, non distillée, se résinifiait.

En agitant le mélange obtenu avec une solution de bisulfite de sodium, on isole la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde benzoïque. On essore et on fait bouillir cette combinaison bisulfitique avec une solution de carbonate de sodium, pour régénérer l'aldéhyde. On extrait ce corps à l'éther, on lave la solution étherée, on la sèche, la distille et on obtient 9 grammes d'aldéhyde benzoïque, identifié par son point d'ébullition :

$$\text{Eb}_{760} : 179^\circ$$

et sa phénylhydrazone : F : 126°

6. J. Ducasse, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1936, p. 1265.

Le liquide résultant de l'essorage de la combinaison bisulfite est repris par l'éther afin d'extraire le mélange des carbures. On lave ensuite la solution éthérée, sèche, chasse l'éther et distille. Sous la pression ordinaire, on obtient d'abord 7 grammes de toluène passant vers 110° , puis sous la pression de 18 millimètres, 12 grammes de diméthyl-2-4 anisol passant vers 90° .

Les deux carbures sont identifiés par leurs points d'ébullition. Jugeant cette preuve insuffisante, j'ai réalisé, pour chacun d'eux, une oxydation permanganique à chaud et obtenu respectivement de l'acide benzoïque (F : 121°) et de l'acide (paraméthoxy) isophtalique (F : 275°).

Je peux donc affirmer que j'ai obtenu, sans pouvoir l'isoler à l'état pur, l'éther-oxyde dibenzylique du diméthylol-2-4 anisol et que, grossièrement, la pyrolyse de cet éther se réalise à égalité suivant les réactions (I) et (II). Mais il est évident que je ne peux pas donner un bilan très exact, puisque je ne suis pas parti d'un corps pur.

5° Je dois ajouter, enfin, que j'ai essayé de réaliser la pyrolyse des éthers-oxydes diméthylique et diéthylique dans d'autres conditions. Dans un tube de verre incliné, chauffé vers 350° dans un four, on laisse tomber goutte à goutte de l'éther-oxyde, il y a pyrolyse. Mais ce cracking est trop brutal, il donne des goudrons en même temps qu'un mélange gazeux recueilli dans un gazomètre. Je n'ai pu établir le bilan de cette réaction.

Conclusions. — Si l'on excepte les premiers termes, qui sont stables, on peut dire que la fonction éther-oxyde benzylique se coupe facilement sous l'action de la chaleur par simple distillation de ces corps, sous la pression normale. On obtient ainsi un carbure et un aldéhyde que l'on peut isoler facilement s'ils distillent sous la pression ordinaire.

Le rendement de la réaction étant excellent, elle peut constituer, dans certains cas, une méthode de préparation de l'aldéhyde. Mais surtout elle permet une identification comme mode de la fonction éther-oxyde benzylique.

CHAPITRE III

HYDROGÉNATION DES DIÉTHERS-OXYDES DU DIMÉTHYLOL-2-4 ANISOL. — PASSAGE AUX MONOÉTHERS-OXYDES DE CE GLYCOL, AINSI QU' AUX ÉTHERS-OXYDES ALDÉHYDES

I. Hydrogénation des diéthers-oxydes.

1^o *Hydrogénation.*

Les deux fonctions éthers-oxydes benzyliques, créées comme je viens de l'indiquer, occupant des positions dissymétriques, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, il est évident que, dans certaines conditions, ces fonctions pourront agir avec des vitesses différentes. C'est ce que j'ai essayé de mettre en évidence.

En hydrogénant à la pression ordinaire certains corps à fonctions multiples, par le nickel de Raney, on peut suivre facilement la réaction et la courbe d'hydrogénation donne une idée exacte de la vitesse de réaction, ainsi que de ses variations. Il m'a semblé que c'était un procédé de choix pour déterminer les affinités chimiques différentes des deux fonctions éthers-oxydes benzyliques. Malheureusement, je n'ai pas pu réussir l'hydrogénation des diéthers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol par l'hydrogène moléculaire, en présence du nickel de Raney.

Contre toute attente, c'est la méthode beaucoup plus brutale de l'hydrogénation par l'hydrogène naissant qui m'a donné le résultat désiré.

L. Bert et moi-même¹ avons montré que l'hydrogène naissant, obtenu par l'action du sodium sur l'alcool, coupe la fonction éther-oxyde, des oxydes d'alcoyles et de cinnamyle, en donnant un carbure et un alcool; la fonction alcool se portant sur le radical alcoyle.

J. Ducasse² utilisant cette méthode a trouvé que le résultat restait le même, si le radical cinnamyle était remplacé par le radical benzyle.

En appliquant cette réaction aux diéthers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol, j'ai trouvé, fait assez remarquable, que la fonction éther-oxyde benzylique, en ortho par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, était la première coupée par l'hydrogène naissant, suivant la réaction :



Le dispositif expérimental est le même pour les cinq éthers-oxydes : diméthylrique, diéthylique, dipropylique, dibutylique, di-isoamylique.

Dans un ballon d'un litre, muni d'un réfrigérant ascendant, on place :

Sodium..... 23 g. (1 at.)

et on laisse tomber, goutte à goutte, un mélange de :

Alcool à 95°.....	150 cm ³
Diéther-oxyde.....	0,25 mol.

puis on ajoute ensuite, goutte à goutte :

Alcool à 95°	150 cm ³
--------------------	---------------------

Pendant l'opération, qui dure une heure environ, on agite ~

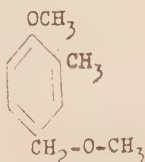
1. L. Bert et M. Anglade, *C.R.*, 189, 1929, p. 645.

2. J. Ducasse, thèse Paris, 1937, p. 24.

constamment le ballon avec la main. Lorsque tout le métal est dissous, on ajoute de l'eau et chasse l'alcool sous pression réduite. On laisse refroidir, extrait le corps formé à l'éther, lave, sèche et distille.

On obtient successivement les corps suivants :

a) *Méthyl-3 méthoxy-4 α-méthoxytoluène.*



La distillation donne 38 g. de ce corps, le rendement est de 90 %. C'est un liquide inodore, dont les constantes sont :

$$\text{Eb}_{16} : 120-121^{\circ} \quad n_D^{21} = 1,5160 \quad d_4^{21} = 1,025 \quad d_0 = 1,041$$

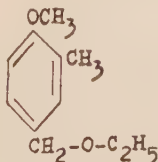
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 48,91 \quad R_m = 48,08$$

Analyse :

Mat. : 0,2831 g. CO₂ : 0,7456 g. H₂O : 0,2069 g.

	Calculé (pour C ₁₀ H ₁₄ O ₂)	Trouvé
C %	72,29	71,83
H %	8,43	8,12

b) *Méthyl-3 méthoxy-4 α-éthoxytoluène.*



J'ai obtenu 22 g. de cet éther-oxyde et récupéré 22 g. du diéther-oxyde éthylique. Le rendement en monoéther-oxyde est donc de 50 %.

Ce corps est un liquide inodore, ses constantes sont :

$$E_{b_{15}} : 127-128^{\circ} \quad n_D^{21} = 1,5079 \quad d_4^{21} = 1,0035 \quad d_0 = 1,019$$

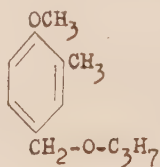
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 53,46 \quad R_m = 52,70$$

Analyse :

$$\text{Mat.} : 0,2732 \text{ g.} \quad \text{CO}_2 : 0,7297 \text{ g.} \quad \text{H}_2\text{O} : 0,2132 \text{ g.}$$

	Calculé (pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$)	Trouvé
C %	73,33	72,85
H %	8,89	8,67

c) *Méthyl-3 méthoxy-4 α -propoxytoluène.*



On obtient 14,5 g. de ce corps, le rendement est donc de 30 %. On récupère 38 g. du diéther-oxyde.

Le monoéther-oxyde propylique est un liquide inodore, dont les constantes sont :

$$E_{b_{15}} : 144-145^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,5033 \quad d_4^{20} = 0,9869 \quad d_0 = 1,002$$

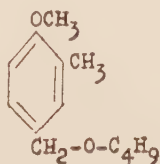
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 58,14 \quad R_m = 57,37$$

Analyse :

Mat. : 0,2843 g. CO_2 : 0,7551 g. H_2O : 0,2392 g.

	Calculé (pour $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$)	Trouvé
C %	72,23	72,44
H %	9,28	9,35

d) *Méthyl-3 méthoxy-4 α -butoxytoluène.*



On obtient 10,5 g. d'éther-oxyde, le rendement est donc de 20 %. On récupère 51 g. de diéther-oxyde.

Le monoéther-oxyde est un liquide inodore, ayant pour constantes :

$$\text{Eb}_{15}^{\circ} : 149-150^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,5002 \quad d_4^{20} = 0,939 \quad d_0 = 0,9905$$

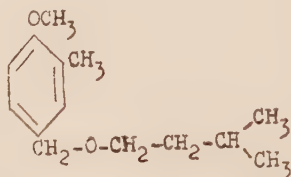
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 62,84 \quad R_m = 61,94$$

Analyse :

Mat. : 0,2742 g. CO_2 : 0,7587 g. H_2O : 0,2463 g.

	Calculé (pour $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$)	Trouvé
C %	75,00	75,46
H %	9,61	9,98

e) *Méthyl-3 méthoxy-4 α-isoamyloxytoluène.*



La distillation donne 8,5 g. de monoéther-oxyde, le rendement est donc de 15 %. On récupère 60 g. de diéther-oxyde.

Le monoéther-oxyde est un liquide inodore. Ses constantes sont :

$$\text{Eb}_{15} : 166-168^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,4950 \quad d_4^{20} = 0,9600 \quad d_0 = 0,9758$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 67,44 \quad R_m = 66,56$$

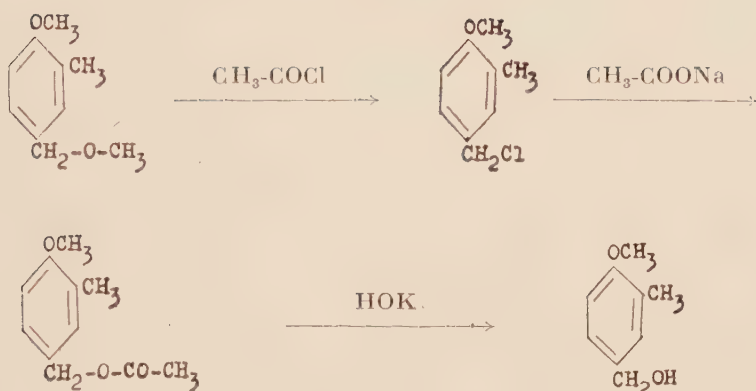
Analyse :

Mat. : 0,3023 g. CO₂ : 0,8419 g. H₂O : 0,2813 g.

	Calculé (pour C ₁₄ H ₂₂ O ₂)	Trouvé
C %	75,67	75,96
H %	9,91	10,34

2° *Passage à l'alcool méthyl-3 méthoxy-4 benzylique.*

Ces éthers-oxydes dérivent de l'alcool méthyl-3 méthoxy-4 benzylique, déjà connu. Afin d'identifier ces éthers-oxydes et, principalement de préciser en quelle position se fait la coupure de la fonction éther-oxyde benzylique par l'hydrogène naissant, j'ai préparé cet alcool à partir du méthyl-3 méthoxy-4 α-méthoxytoluène, grâce aux transformations suivantes :



a) Pour passer au méthyl-3 méthoxy-4 α -chlorotoluène, j'ai eu recours à la méthode préconisée par R. Quelet³ pour l'obtention des monoéthers-oxydes du paraxylylène glycol.

On part de :

Méthyl-3 méthoxy-4 α -mé-	
thoxytoluène.....	45 g.
Chlorure d'acétyle	24 g.
Chlorure de zinc	un petit fragment

Dans un ballon de 250 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant, on verse l'éther-oxyde dilué de son volume d'éther de pétrole sec, on ajoute une trace de chlorure de zinc, puis on laisse tomber goutte à goutte le chlorure d'acétyle, dilué de son volume d'éther de pétrole sec. La réaction est très exothermique, lorsqu'elle est calmée, on lave la solution à l'eau.

b) On la laisse couler peu à peu dans une solution formée par :

Acétate de sodium fondu	30 g.
Acide acétique	150 cm ³

On chauffe une heure au bain-marie avec un réfrigérant

3. R. Quelet, *Bull. Soc. Chim.*, 53, 1933, p. 230.

descendant, pour chasser l'éther de pétrole, puis on précipite par l'eau, on extrait à l'éther et lave à l'eau.

c) On verse, peu à peu, la liqueur obtenue dans une solution de potasse :

HOK	20 g.
Alcool à 95°	50 cm ³
Eau	50 cm ³

On chauffe deux heures au bain-marie; d'abord avec un réfrigérant descendant pour chasser l'éther, puis avec un réfrigérant ascendant. Ensuite on ajoute de l'eau, on chasse l'alcool sous pression réduite, extrait à l'éther, lave, chasse l'éther et distille.

On obtient ainsi 31 g. d'alcool méthyl-3 méthoxy-4 benzylique. Le rendement de l'ensemble de ces réactions est donc de 75 %. Les constantes de cet alcool sont :

$$\text{Eb}_{18} : 142-143^{\circ} \quad n_D^{22} = 1,5422 \quad d_4^{22} = 1,0906 \quad d_0 = 1,1072$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 43,86 \quad R_m = 43,35$$

Analyse :

Mat. : 0,2736 g. CO₂ : 0,7170 g. H₂O : 0,1975 g.

	Calculé (pour C ₉ H ₁₂ O ₂)	Trouvé
C %	71,05	71,47
H %	7,89	8,02

Dosage d'hydroxyle (Zéréwitinoff) :

Mat. : 0,2637 g. Vol. de CH₄ : 43 cm³ H = 760,1 mm. t = 18°

	Calculé (pour C ₉ H ₁₂ O ₂)	Trouvé
OH %	11,2	11,6

Phényluréthane.

Elle se forme facilement à froid en mélangeant les quantités théoriques d'alcool et d'isocyanate de phényle. Elle est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool, d'où elle cristallise en belles aiguilles.

F : 90°

Analyse :

Mat. : 0,5284 g. H = 768,3 mm. V = 22,9 cm³ t = 16°

	Calculé (pour C ₁₆ H ₁₇ O ₃ N)	Trouvé
N %.....	5,16	5,08

Cet alcool a déjà été préparé par R. Quelet et J. Allard⁴ à partir du dérivé chlorométhyle de l'orthocrésolate de méthyle. Ces auteurs indiquent les constantes suivantes :

Eb₁₈ : 148-149° n_D¹⁶ = 1,5445 d₄¹⁶ = 1,096

Phényluréthane, F : 90°5

d) J'ai vérifié la constitution de l'alcool obtenu par l'oxydation à froid, à l'aide d'une solution de permanganate de potassium à 1 %. On obtient l'acide méthyl-3 méthoxy-4 benzoïque⁵ déjà connu :

F : 199°-200°

Cette oxydation était indispensable, car l'alcool méthoxy-2 méthyl-5 benzylique, isomère du précédent, a sensiblement les mêmes constantes. J. Ducasse⁶ indique :

Eb₁₆ : 140-141° n_D¹⁵ = 1,5427 d₄¹⁵ = 1,093

Phényluréthane, F : 90°

4. R. Quelet et J. Allard, *C.R.*, 204, 1937, p. 130.

5. Schall, *Ber. d. Chem. Ges.*, 12, 1879, p. 825. — Gattermann, Hesse, *Ann. Chem.*, 244, 1888, p. 65.

6. J. Ducasse, thèse Paris, 1937, p. 15.

Conclusion. — Je peux donc affirmer que l'hydrogène naissant, produit par le sodium et l'alcool, n'agit pas simultanément sur les deux fonctions éthers-oxydes benzyliques, des diéthers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol. C'est la fonction, en ortho, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, qui est d'abord coupée. Ainsi, j'ai montré que les deux fonctions éthers-oxydes benzyliques, n'avaient pas les mêmes affinités chimiques.

Enfin, il faut remarquer, que la coupure est d'autant plus facile que le radical alcoyle est plus simple. Le tableau suivant résume les résultats relatifs aux rendements.

On utilise :

Diéther-oxyde.....	0,25 mol.
Sodium.....	1 at.
Alcool à 95°.....	300 cm ³

Les rendements sont :

Pour l'éther-oxyde diméthylque	90 %
— " — diéthylique	50 %
— " — dipropulique.....	30 %
— " — dibutylique.....	20 %
— " — di-isoamylique	15 %

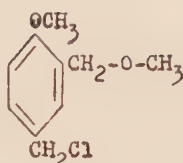
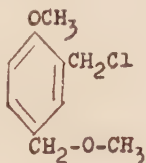
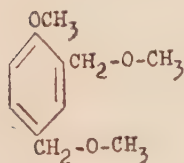
II. Action du chlorure d'acétyle sur les diéthers-oxydes.

1° *Passage aux monoéthers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol.*

1° J'ai d'abord tenté de préparer ces monoéthers-oxydes, par action d'un alcoolate alcalin sur le dichlorométhyl-2-4 anisol, en prenant cet alcoolate en quantité juste suffisante.

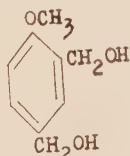
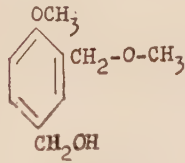
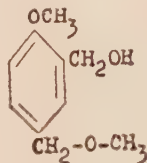
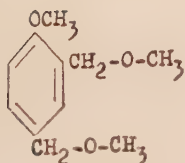
Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on place une solution du chlorure (0,25 mol.) dans l'alcool méthylique; puis on laisse tomber, goutte à goutte, la solution de méthylate de sodium (0,25 mol.). On ajoute ensuite de l'eau et chasse l'alcool sous pression réduite, puis on extrait à l'éther et lave.

Trois corps peuvent se former :



enfin il y a du dichlorure en excès.

Afin d'isoler ces corps, qui ont des points d'ébullition très voisins, j'ai transformé les fonctions chlorométhylées en alcools. Pour cela, on passe d'abord aux esters acétiques. La solution étherée précédente est versée dans une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique. On chauffe au bain-marie, on chasse ainsi l'éther; puis on précipite par l'eau, on extrait à l'éther, lave, puis saponifie par la potasse alcoolique les esters acétiques. On peut donc avoir le mélange des quatre corps :



La distillation ne donne que le premier de ces corps, correspondant sensiblement au méthylate de sodium utilisé. Les deux autres corps désirés ne se sont donc pas formés. Quant au glycol qui ne peut distiller, il se résinifie dans le ballon.

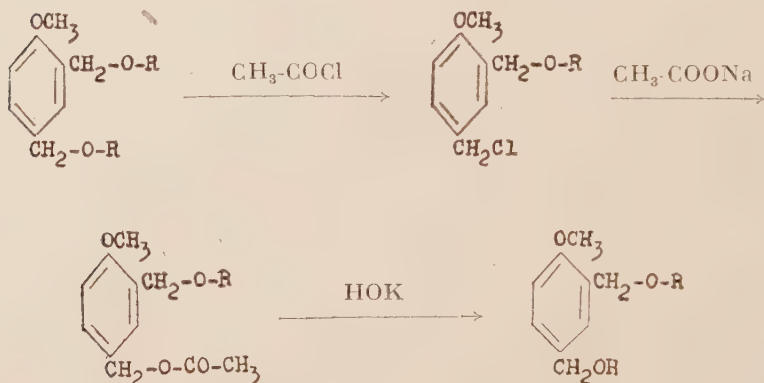
2° R. Quelet⁶ a montré que le chlorure d'acétyle, réagissant dans des conditions convenables sur les diéthers-oxydes du paraxylylène glycol, ne coupait qu'une des fonctions éthers-oxydes.

Le résultat est le même lorsqu'il s'agit des diéthers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol. La coupure de la fonction éther-

6. R. Quelet, *loc. cit.*

oxyde benzylique, par le chlorure d'acétyle, a lieu uniquement en para par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique.

J'ai pu ainsi préparer les monoéthers-oxydes méthylique et éthylique du diméthylol-2-4 anisol, grâce aux transformations suivantes :



a) Action du chlorure d'acétyle.

On utilise :

Diéther-oxyde..... 0,5 mol. $\left\{ \begin{array}{l} \text{éther-oxyde méthylique 98 g.} \\ \text{éther-oxyde éthylique 105 g.} \end{array} \right.$
 Chlorure d'acétyle 39 g. (0,5 mol.)
 Chlorure de zinc : un fragment

On verse le diéther-oxyde dans un ballon de 250 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant, on le dilue de son volume d'éther de pétrole sec, on ajoute un petit fragment de chlorure de zinc, puis on laisse tomber, goutte à goutte, le chlorure d'acétyle, dilué de son volume d'éther de pétrole sec. La réaction est très vive; lorsqu'elle est terminée, on lave le produit à l'eau.

b) Acétylation.

Puis on le verse dans une solution acétique d'acétate de sodium fondu :

Acétate de sodium fondu ... 45 g. (0,55 mol.)
 Acide acétique 150 cm³

On chauffe une heure au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant pour chasser l'éther de pétrole. Puis on verse le liquide dans un demi-litre d'eau, on extrait à l'éther et lave.

c) *Saponification.*

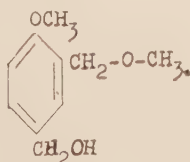
Cette solution éthérée est versée dans une solution hydro-alcoolique de potasse :

Potasse..... 45 g. (0,75 mol.)
 Alcool à 95°..... 75 cm³
 Eau..... 75 cm³

On chauffe au bain-marie pendant deux heures, en adaptant au ballon : d'abord un réfrigérant descendant pour chasser l'éther, puis un réfrigérant ascendant. On ajoute ensuite 100 cm³ d'eau, on chasse l'alcool sous pression réduite, on extrait à l'éther, lave, sèche et distille sous pression très réduite. On recueille :

- 1° du diéther-oxyde, qui n'a pas réagi,
- 2° du monoéther-oxyde désiré.

α) *Méthoxy-2 méthylol-5 α-méthoxytoluène.* — Quand on traite le diéther-oxyde méthylique, on récupère 21 g. de ce diéther et on obtient 41 g. de méthoxy-2 méthylol-5 α-méthoxytoluène :



Le rendement est de 45 %, si on ne tient pas compte du diéther-oxyde récupéré.

Cet alcool est un liquide sirupeux dont les constantes sont :

$$\text{Eb}_6 : 141^\circ \quad n_{\text{D}}^{21,5} = 1,5350 \quad d_{4}^{21,5} = 1,135 \quad d_0 = 1,147$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 49,92 \quad R_m = 49,61$$

Analyse :

$$\text{Mat.} : 0,2758 \text{ g.} \quad \text{CO}_2 : 0,6598 \text{ g.} \quad \text{H}_2\text{O} : 0,1922 \text{ g.}$$

	Calculé (pour $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$)	Trouvé
C %	65,93	65,22
H %	7,69	7,74

Phényluréthane.

La phényluréthane se forme simplement en mélangeant l'alcool et l'isocyanate de phényle dans les proportions théoriques. Après 24 heures de contact la phényluréthane est essorée, lavée à l'éther de pétrole. Elle est très soluble, même à froid, dans la plupart des solvants usuels. On la purifie par cristallisation dans une solution hydroalcoolique à 75° dans laquelle elle est plus soluble à chaud qu'à froid. Elle se présente sous forme de belles aiguilles blanches.

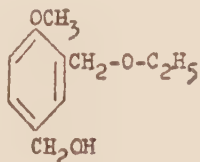
$$F : 73^\circ 5$$

Dosage d'azote (Dumas) :

$$\text{Mat.} : 0,4537 \text{ g.} \quad \text{Volume d'azote} : 18,2 \text{ cm}^3 \quad t = 17^\circ \\ H = 770,5 \text{ mm.}$$

	Calculé (pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$)	Trouvé
N %	4,65	4,70

β) *Méthoxy-2 méthylol-5 α-éthoxytoluène*. — Le traitement du diéther-oxyde éthylique permet de récupérer 21 g. de cet éther et donne 35 g. de méthoxy-2 méthylol-5 α-éthoxytoluène :



Le rendement est de 35 %, si on ne tient pas compte du diéther-oxyde récupéré.

Cet alool est un liquide sirupeux dont les constantes sont :

$$\text{Eb}_1 : 142^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{20,5} = 1,5280 \quad d_4^{20,5} = 1,099 \quad d_0 = 1,1155$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 54,94 \quad R_m = 54,23$$

Analyse :

Mat. : 0,2664 g. CO₂ : 0,6542 g. H₂O : 0,1975 g.

	Calculé (pour C ₁₁ H ₁₆ O ₃)	Trouvé
C %	67,34	66,98
H %	8,16	8,24

Phényluréthane.

Elle se prépare exactement comme la précédente. Elle est très soluble dans tous les solvants usuels. On la purifie par cristallisation dans une solution hydroalcoolique à 75 % où elle est plus soluble à chaud qu'à froid. Elle se présente sous forme de belles aiguilles blanches.

F : 5805

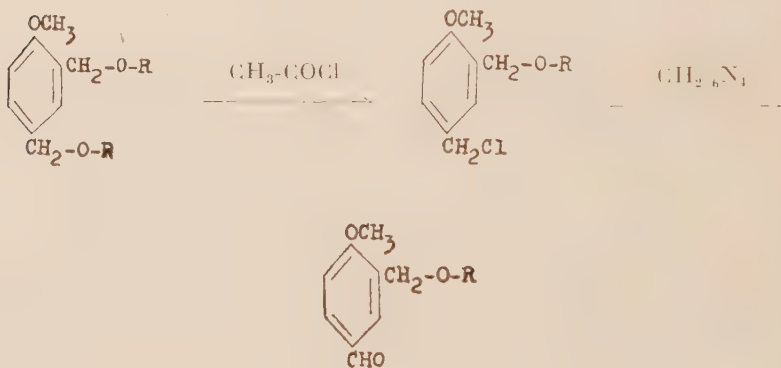
Dosage d'azote(Dumas) :

Mat. : 0,5156 g. Volume d'azote : 19,6 cm³ t = 15°
H = 769,4 mm.

	Calculé (pour C ₁₈ H ₂₁ O ₄ N)	Trouvé
N %.....	4,44	4,48

2° *Passage aux éthers-oxydes aldéhydes.*

Si on remplace la fonction alcool des corps précédents par la fonction aldéhyde, on obtient de nouveaux corps ayant une fonction éther-oxyde benzylique et une fonction aldéhyde. La série des transformations utilisées est la suivante :



a) *Action du chlorure d'acétyle.* — On utilise les mêmes quantités de corps que précédemment et l'on procède de la même manière.

b) *Réaction de Sommelet*. — La fonction chlorométhylée est transformée en fonction aldéhyde par la technique de Sommelet dont je donne l'explication dans un des chapitres suivants.

La solution étherée, provenant de la réaction précédente,

est ajoutée, peu à peu, à une solution alcoolique d'hexaméthylène tétramine :

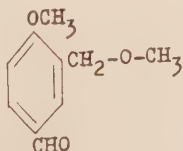
Hexaméthylène tétramine 70 g. (0,5 mol.)
Alcool à 95°. 500 cm³

On chauffe deux heures au bain-marie en adaptant au ballon, d'abord un réfrigérant descendant pour chasser l'éther de pétrole, puis un réfrigérant ascendant. Ensuite, on ajoute 150 cm³ d'eau et l'on continue de chauffer pendant trois heures au bain-marie. Puis on chasse l'alcool sous pression réduite, après refroidissement on extrait à l'éther, lave, sèche, chasse l'éther. On ajoute alors une solution de bisulfite de sodium, on agite. Après 24 heures, on essore la combinaison bisulfitique, on la lave à l'éther, puis on l'additionne à une solution de carbonate de potassium qu'on maintient quatre heures à l'ébullition. Après refroidissement, on extrait l'aldéhyde à l'éther, on lave, sèche, chasse l'éther et distille sous pression réduite.

Le liquide provenant de la filtration de la combinaison bisulfitique est extrait à l'éther, la solution est lavée et séchée. On chasse l'éther et distille, ce qui permet de récupérer le diéther-oxyde qui n'a pas réagi.

Avec les éthers-oxydes diméthylique et diéthylique, les résultats obtenus sont les suivants :

α) *Méthoxy-2 méthylal-5 α-méthoxytoluène*. — En traitant 98 g. de diéther-oxyde méthylique, on récupère 23 g. de cet éther et on obtient 40 g. de méthoxy-2 méthylal-5 α-méthoxytoluène.



Le rendement est de 43 %, si on ne tient pas compte du diéther-oxyde récupéré.

Cet aldéhyde est un solide, cristallisé en gros prismes. Ses constantes sont :

Eb_{16} : 164-165°

F : 35°

Analyse :

Mat. : 0,2832 g. CO_2 : 0,6959 g. H_2O : 0,1779 g.

	Calculé (pour $C_{10}H_{12}O_3$)	Trouvé
C %	66,66	67,02
H %	6,66	6,98

Semicarbazone.

On l'obtient simplement en agitant 2 g. d'aldéhyde dans une solution aqueuse, tiède, d'acétate de sodium et de chlorhydrate de semi-carbazide. Cette semicarbazone est plus soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool, elle cristallise en aiguilles.

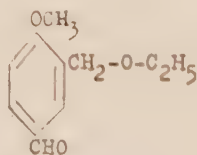
F : 151°

Dosage d'azote (Dumas) :

Mat. : 0,1742 g. Volume d'azote : 26,4 cm^3 $t = 16^\circ$
 $H = 770,4$ mm.

	Calculé (pour $C_{11}H_{13}O_3N_3$)	Trouvé
N %	17,72	17,82

β) *Méthoxy-2 méthylal-5 α-éthoxyloluène.* — Le traitement de 105 g. de l'éther-oxyde diéthylique permet de récupérer 22 g. de cet éther-oxyde et donne 31 g. de méthoxy-2 méthylal-5 α-éthoxytoluène.



Le rendement est de 32 %, si on ne tient pas compte du diéther-oxyde récupéré.

Cet aldéhyde est un liquide ayant pour constantes :

$$\text{Eb}_{16} : 172-173^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{20,5} = 1,5440 \quad d_{4}^{20,5} = 1,104 \quad d_0 = 1,108$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 55,86 \quad R_m = 52,72$$

Analyse :

Mat. : 0,2565 g. CO₂ : 0,6382 g. H₂O : 0,1623 g.

	Calculé (pour C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	Trouvé
C %	68,04	67,86
H %	7,21	7,03

Semicarbazone.

Elle s'obtient comme la précédente. Elle est plus soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool d'où elle cristallise en aiguilles blanches.

F : 143°

Dosage d'azote (Dumas) :

Mat. : 0,1685 g. Volume d'azote : 23,9 cm³ t = 17°
H = 769,6 mm.

	Calculé (pour C ₁₂ H ₁₇ O ₃ N ₃)	Trouvé
N %	16,73	16,65

Ces aldéhydes sont identiques à ceux préparés par R. Quélet et J. Allard⁸ par action des alcoolates alcalins sur le méthoxy-2 méthylal-5 α-chlorotoluène. Voici, d'ailleurs, les constantes comparées; la première colonne contient les constantes que je viens d'indiquer, la deuxième, les constantes données par R. Quelet et J. Allard.

8. R. Quelet et J. Allard, *C.R.*, 205, 1937, p. 238.

Méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène	
$Eb_{15} : 164-165^{\circ}$ $F : 35^{\circ}$ Semicarbazone, $F : 151^{\circ}$	$Eb_{15} : 164-165^{\circ}$ $F : 35^{\circ}$ Semicarbazone, $F : 156^{\circ}$
Méthoxy-2 méthylal-5 α -éthoxytoluène	
$Eb_{16} : 172-173^{\circ}$ $n_D^{20,5} = 1,5440$ $d_4^{20,5} = 1,104$ Semicarbazone, $F : 143^{\circ}$	$Eb_{16} : 173-175^{\circ}$ $n_D^{15} = 1,5440$ $d_4^{15} = 1,107$ Semicarbazone, $F : 141^{\circ}$

La comparaison des constantes montre d'une façon évidente qu'il s'agit bien des mêmes corps et je peux affirmer que la coupure de la fonction éther-oxyde benzylique, par le chlorure d'acétyle, s'effectue en para, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique.

III. Préparation du méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène.

Cependant, voulant avoir une preuve plus certaine, j'ai préparé l'aldéhyde isomère : le méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène, grâce aux transformations suivantes :





M. R. Quelet m'a donné les conditions expérimentales permettant de réaliser les deux premières transformations, je n'ai fait que les reproduire.

a) *Méthylation de l'aldéhyde salicylique.*

Dans un ballon de trois litres, on place :

Aldéhyde salicylique	366 g.	(3 mol.)
Potasse	240 g.	(4,3 mol.)
Eau	600 g.	

On fait d'abord la solution de potasse, puis on ajoute l'aldéhyde salicylique, qui donne un précipité. Tout en agitant alors, avec un agitateur mécanique, on laisse tomber goutte à goutte le sulfate neutre de méthyle.

Sulfate diméthylque 378 g. (3 mol.)

Puis, lorsque l'addition est terminée, on entoure, pendant une heure, le ballon avec de l'eau maintenue à 80°, tout en continuant l'agitation.

Après refroidissement, on décante, on extrait au benzène, on lave à la soude à 10%, puis à l'eau, on sèche et distille. On récupère d'abord le benzène, puis on a 380 g. d'orthométhoxybenzaldéhyde.

Eb₁₃ : 123°-124°

Le rendement est donc de 93 %.

b) *Chlorométhylation de l'orthométhoxybenzaldéhyde*

Cette réaction s'effectue en saturant par le gaz chlorhydrique un mélange de :

Orthométhoxybenzaldéhyde..	136 g.	(1 mol.)
Formol à 40 %.....	150 g.	
Acide chlorhydrique concentré	100 g.	

Ce mélange est placé dans un flacon d'Erlenmeyer d'un litre, muni d'un agitateur mécanique. On fait passer un courant très rapide de gaz chlorhydrique. La température s'élève rapidement à 80° et s'y maintient pendant une heure, puis elle s'abaisse, il y a alors saturation. On traite le produit obtenu par la glace, le chlorure se solidifie. On le lave à l'eau, puis on le dissout dans l'éther. La solution est alors lavée à l'eau, puis on laisse évaporer l'éther. Par cristallisation, on obtient 175 g. de méthylal-3 méthoxy-4 α -chlorotoluène, cristallisé en belles aiguilles blanches.

F : 82°

Le rendement est de 95 %.

Ce corps donne une semicarbazone. On l'obtient en mélangeant une solution alcoolique du chlorure précédent à une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Par évaporation de l'alcool la semicarbazone cristallise. On la purifie par recristallisation dans l'alcool où elle est plus soluble à chaud qu'à froid.

F_p (instantanée) : 185°

c) *Passage à l'éther-oxyde.*

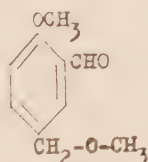
On utilise :

Méthylal-3 méthoxy-4 α -chlorotoluène	60 g.	(0,33 mol.)
Sodium.....	10 g.	(0,43 at.)
Alcool méthylique	100 cm ³	

Dans un ballon de 500 cm³, muni d'un réfrigérant à reflux, on prépare d'abord le méthylate de sodium, puis on ajoute, par petites fractions, le chlorure, enfin on chauffe une heure au bain-marie.

On ajoute ensuite de l'eau et on chasse l'alcool méthylique en excès sous pression réduite. Après refroidissement, on extrait à l'éther, lave, sèche et distille. On obtient 51 g. d'éther-oxyde, le rendement est donc de 85 %

Le méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène :



est un liquide, dont les constantes sont :

$$E_{b_{19}} : 165-166^{\circ} \quad n_D^{22} = 1,5439 \quad d_4^{22} = 1,131 \quad d_0 = 1,151$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 50,23 \quad R_m = 48,09$$

Analyse :

Mat. : 0,3405 g. CO₂ : 0,8366 g. H₂O : 0,2090 g.

	Calculé (pour C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	Trouvé
C %	66,66	67,01
H %	6,66	6,82

Semicarbazone.

Elle s'obtient en agitant 2 g. d'aldéhyde dans une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Elle est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool, d'où elle cristallise en belles aiguilles blanches. Elle fond avec décomposition.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DU MÉTHOXY-2 METHYLAL-5 α -MÉTHOXYTOLUÈNE. — RÉACTION DES ORGANO-MAGNÉSIENS. — SON HYDROGÉNATION, AINSI QUE CELLE DE SON ISOMÈRE LE MÉTHYLAL-3 MÉTHOXY-4 α -MÉTHOXYTOLUÈNE ET CELLES DES CHLORURES CORRESPONDANTS

I. Préparation du méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène.

J'ai indiqué, dans le chapitre précédent, une méthode de préparation de ce corps; cependant celle préconisée par R. Quelet et J. Allard¹ étant plus simple, je l'ai utilisée pour le préparer en quantités suffisantes, en vue de synthèses ultérieures.

a) *Préparation du méthoxy-2 méthylal-5 α -chlorotoluène.*

On part de :

Aldéhyde anisique.....	272 g.	(2 mol.)
Chlorure de zinc	100 g.	
Formol à 40 %.....	250 cm ³	

Le mélange est placé dans un flacon d'Erlenmeyer d'un litre, muni d'un agitateur mécanique. On fait passer un rapide courant de gaz chlorhydrique, la température s'élève jusqu'à 80° et s'y maintient. La saturation dure deux heures.

J'ai apporté ici une légère modification à la technique de

1. R. Quelet et J. Allard, *loc. cit.*

R. Quelet et J. Allard, en traitant le produit par la glace. Le chlorure se solidifie, on le lave à l'eau, puis on le dissout dans l'éther. Cette solution est lavée avec une solution de soude à 10 %, puis avec de l'eau. L'évaporation de l'éther donne de belles aiguilles de chlorure.

F : 60°

On obtient ainsi 310 g. de chlorure. Le rendement est de 85 %, donc inférieur à celui de R. Quelet et J. Allard. Ces auteurs, n'ayant pas lavé le produit à la soude, y ont laissé subsister des impuretés que j'ai éliminées, m'assurant, ainsi, une excellente matière première.

b) *Préparation de l'éther-oxyde méthylique.*

On utilise :

Méthoxy-2 méthyl-5 α -chlorotoluène	185 g.	(1 mol.)
Sodium.....	23 g.	(1 at.)
Alcool méthylique	250 cm ³	

On prépare d'abord l'alcoolate de sodium, puis on laisse tomber, par petites fractions, le chlorure solide, tout en chauffant au bain-marie. Enfin, on continue à chauffer pendant une heure, puis on ajoute de l'eau et on chasse l'alcool sous pression réduite. Après refroidissement, on extrait à l'éther, on lave à l'eau, sèche, chasse l'éther et distille.

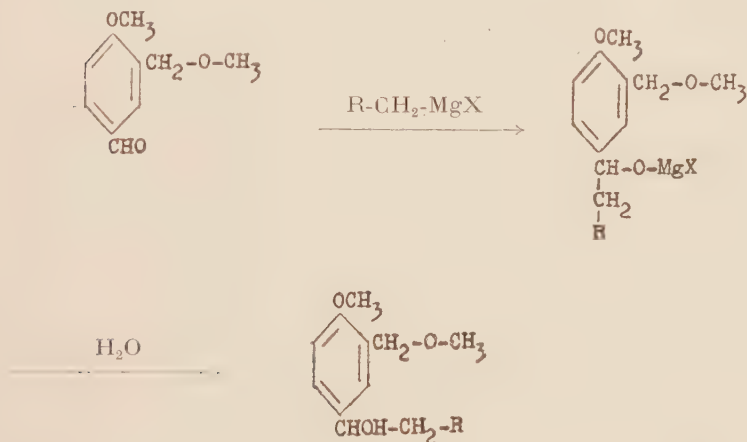
On obtient ainsi 162 g. de méthoxy-2 méthyl-5 α -méthoxytoluène.

El₁₅ : 164°-165° F : 35°

Le rendement est de 90 %.

II. Action des organo-magnésiens sur le méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène.

Les aldéhydes, réagissant sur les organo-magnésiens, donnent des complexes, qui, hydrolysés, conduisent à des alcools secondaires. Ainsi, on peut avoir :



Mais l'alcool secondaire est souvent fragile et se déshydrate par simple distillation pour donner le carbure éthylénique correspondant.



Dans le cas particulier choisi, je n'ai pu obtenir l'alcool secondaire avec une pureté suffisante pour être décrit, mais son éthylénique se caractérise facilement.

a) **Action de l'iodure de méthyl-magnésium
sur le méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène.**

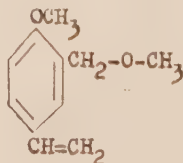
On utilise :

Magnésium	6,5 g.	(0,27 at.)
Iodure de méthyle	38 g.	(0,27 mol.)
Méthoxy-2 méthylal-5 α -mé- thoxytoluène.....	45 g.	(0,25 mol.)

Dans un ballon d'un litre à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux, on place le magnésium et un peu d'éther anhydre, puis, on fait tomber, goutte à goutte, tout en agitant, l'iodure de méthyle dilué de son volume d'éther anhydre. Lorsque la préparation de l'iodure de méthyl-magnésium est terminée, on refroidit le ballon par un mélange de glace et de sel et on laisse tomber, goutte à goutte, une solution de l'aldéhyde dans l'éther anhydre. La réaction est très exothermique. L'addition doit être assez lente, la température ne doit pas dépasser 10°. La matière se prend, peu à peu, en masse. On l'abandonne 24 heures à elle-même, puis on la traite par l'eau glacée. L'attaque terminée, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et on extrait à l'éther. On lave la solution étherée à l'eau, puis on l'agite avec du bisulfite de sodium, pour éliminer l'aldéhyde qui n'a pas réagi. On sèche, chasse l'éther et distille sous pression très réduite. En dépit de cette précaution, l'alcool secondaire se déshydrate partiellement. On obtient deux fractions :

Fraction I : Eb ₆ : 140°-145°	20 g.
Fraction II : Eb ₆ : 156°-158°	12 g.

La fraction I, redistillée sous pression réduite voisine de 20 mm. de mercure, donne le méthoxy-2 vinyl-5 α -méthoxytoluène :



provenant de la déshydratation de l'alcool secondaire. C'est un liquide.

$$\text{Eb}_{19} : 148-150^{\circ} \quad n_D^{22} = 1,5440 \quad d_4^{22} = 1,049 \quad d_0 = 1,066$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 53,56 \quad R_m = 52,24$$

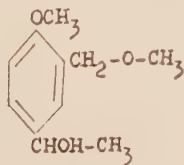
Analyse :

$$\text{Mat.} : 0,2805 \text{ g.} \quad \text{CO}_2 : 0,7595 \text{ g.} \quad \text{H}_2\text{O} : 0,2085 \text{ g.}$$

	Calculé (pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$)	Trouvé
C %	74,15	73,85
H %	7,86	8,26

Afin de caractériser la double liaison éthylénique, j'ai réalisé une ozonisation du corps en milieu chloroformique vers 0° . Après hydrolyse de l'ozonide, on obtient du méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène, caractérisé par sa semicarbazone. F : 151° .

La fraction II contient de l'alcool secondaire désiré : le méthoxy-2 (α -hydroxyéthyl)-5 α -méthoxytoluène.



Le dosage d'hydroxyle, par la méthode de Zéréwitinoff, ne donne pas un résultat satisfaisant, le corps obtenu est très impur.

**D) Action du bromure d'éthyl-magnésium
sur le méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène.**

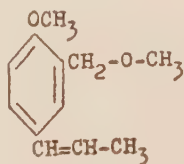
On utilise :

Magnésium	6,5 g.	(0,27 at.)
Bromure d'éthyle	29,5 g.	(0,27 mol.)
Méthoxy-2 méthylal-5 α -mé- thoxytoluène	45 g.	(0,25 mol.)

On procède comme précédemment. La distillation donne deux fractions :

Fraction I : Eb ₅ : 155°-158°	22 g.
Fraction II : Eb ₅ : 168°-170°	8 g.

La fraction I, redistillée sous la pression réduite ordinaire, donne le méthoxy-2 (Δ_1 propényl)-5 α -méthoxytoluène.



provenant de la déshydratation de l'alcool secondaire. C'est un liquide.

$$\text{Eb}_{19} : 164-165^\circ \quad n_D^{22} = 1,5385 \quad d_4^{22} = 1,040 \quad d_0 = 1,059$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 57,79 \quad R_m = 56,86$$

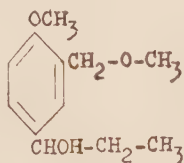
Analyse :

$$\text{Mat.} : 0,2492 \text{ g.} \quad \text{CO}_2 : 0,6809 \text{ g.} \quad \text{H}_2\text{O} : 0,1884 \text{ g.}$$

	Calculé (pour C ₁₂ H ₁₆ O ₂)	Trouvé
C %	75,00	74,52
H %	8,33	8,40

Afin de mettre en évidence la double liaison éthylénique, j'ai ozonisé ce dernier corps en milieu chloroformique vers 0°. Après hydrolyse de l'ozonide, on obtient le méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène, caractérisé par sa semicarbazone, F : 151°.

La fraction II est constituée par l'alcool secondaire désiré : le méthoxy-2 (α -hydroxypropyl)-5 α -méthoxytoluène.



Ici encore le dosage d'hydroxyle, par la méthode de Zéréwitinoff, montre que l'alcool obtenu est très impur.

III. Hydrogénations du méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène et du méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène.

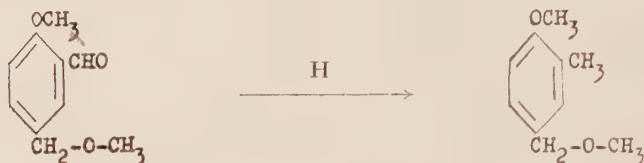
J'ai mis en relief, dans un précédent chapitre, l'action de l'hydrogène naissant sur les diéthers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol. La fonction éther-oxyde benzylique, en ortho par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, est la seule coupée.

Pour mettre parfaitement en lumière cette action sélective de l'hydrogène, j'ai réalisé la même réaction avec les deux éthers-oxydes isomères : le méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène et le méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène.

Sur le premier de ces éthers, l'hydrogénation porte sur les deux fonctions : aldéhyde et éther-oxyde benzylique. On obtient l'alcool méthyl-3 méthoxy-4 benzylique, précédemment décrit.



Sur l'autre éther, l'hydrogénation ne porte que sur la fonction aldéhyde, qui est transformée, fait remarquable, en groupement alcoyle; la fonction éther-oxyde benzylique n'est pas touchée. On obtient le méthyl-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène.



a) *Hydrogénation du méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène.*

J'ai d'abord essayé de réaliser cette hydrogénation par l'hydrogène moléculaire à la pression ordinaire à l'aide du nickel de Raney. Même en présence de soude, la vitesse d'hydrogénation est pratiquement nulle.

L'hydrogénation par le sodium et l'alcool est facile. On prend :

Méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène.	50 g.
Alcool absolu.....	500 cm ³
Sodium.....	50 g.

Le sodium, en morceaux, est placé dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux. On laisse tomber, goutte à goutte, d'abord le corps dissous dans 250 cm³ d'alcool absolu, puis 250 cm³ d'alcool absolu. Après réaction, on ajoute 500 cm³ d'eau et on chasse l'alcool sous pression réduite. On extrait à l'éther, on agite avec une solution de bisulfite de sodium, pour éliminer les traces d'aldéhyde, on lave à l'eau, sèche, chasse l'éther et distille. On obtient 21 g. d'alcool méthyl-3 méthoxy-4 benzylique.

Eb₁₆ : 144°-145°

Le rendement n'est que de 50 %, car la résinification est très importante.

Cet alcool est caractérisé par sa phényluréthane : F : 90°.

b) *Hydrogénation du méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène.*

On prend :

Méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène.	50 g.
Alcool absolu.....	500 cm ³
Sodium.....	50 g.

Le mode opératoire est le même que dans le cas précédent. La distillation donne 25 g. de méthyl-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène.

$$E_{b_{19}} : 122^{\circ}\text{--}123^{\circ} \qquad n_D^{21} = 1,5160$$

Le rendement n'est que de 55 %, la résinification est importante.

Pour établir d'une façon exacte la constitution de ce corps, j'ai réalisé une oxydation permanganique avec une solution à 1 %, vers 50°. L'oxydation porte, dans ce cas, sur la fonction éther-oxyde benzylique, et on obtient l'acide méthyl-3 méthoxy-4 benzylique.

$$F : 199^{\circ}$$

Ce qui montre l'existence du groupe méthyle.

La démonstration de la présence de la fonction éther-oxyde benzylique est donnée par le dosage de méthoxyle.

Dosage de méthoxyle (Zeisel) :

Mat. : 0,2572 g. Poids de IAg : 0,3566 g.

	Calculé (pour C ₁₀ H ₁₄ O ₂)	Trouvé
-O-CH ₃	18,67	18,29

Conclusion. — Ces deux réactions montrent, très nettement, l'action sélective de l'hydrogène naissant, produit par le sodium et l'alcool. Cet hydrogène n'agit pas sur la fonction éther-oxyde benzylique, en para, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique. D'autre part, lorsque la fonction

aldéhyde est en ortho, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, elle est complètement hydrogénée et transformée en groupement méthyle, tandis que si cette même fonction est dans la position para, son hydrogénation s'arrête au stade fonction alcool. Il n'y a donc aucun doute, l'hydrogène naissant, produit par le sodium et l'alcool, a une action beaucoup plus grande sur les chaînes en ortho, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, que sur les chaînes en para.

IV. Hydrogénations du méthoxy-2 méthylal-5 α -chlorotoluène et du méthylal-3 méthoxy-4 α -chlorotoluène.

Ayant déjà remarqué la formation d'éther-oxyde méthylrique, par action de la poudre de zinc en milieu méthylrique sur le dichlorométhyl-2-4 anisol, j'ai voulu vérifier que ce résultat pouvait être généralisé. J'ai donc réalisé la même réaction avec le méthoxy-2 méthylal-5 α -chlorotoluène et le méthylal-3 méthoxy-4 α -chlorotoluène.

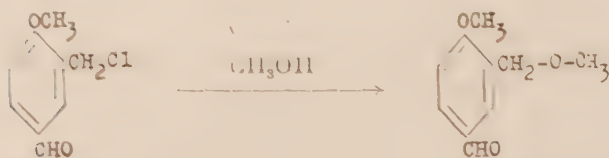
a) Cas du méthoxy-2 méthylal-5 α -chlorotoluène.

Dans ce cas particulier, on obtient deux réactions :

1° L'hydrogénation de la fonction chlorée :



2° La formation d'un éther-oxyde méthylrique :



Le chlorure étant bien cristallisé et pur, on obtient l'aldéhyde méthyl-3 méthoxy-4 benzylique exempt d'isomère, ce qui permet de fixer ses constantes avec certitude.

On prend :

Méthoxy-2 méthylal-5 α -chlorotoluène 90 g. (0,5 mol.)
 Poudre de zinc 35 g.
 Alcool méthylique 300 cm³

On place la poudre de zinc dans un ballon de 500 cm³, muni d'un réfrigérant à reflux, et on chauffe au bain-marie. On dissout le chlorure dans l'alcool et on fait tomber, peu à peu, la dissolution sur la poudre de zinc, puis on continue le chauffage pendant une heure. On filtre, on ajoute 100 cm³ d'eau et on chasse l'alcool sous pression réduite. Après refroidissement, on extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche, chasse l'éther et distille sous pression réduite. On obtient deux fractions :

Fraction I. — Eb₁₆ : 135°-136°..... 30 g.

Fraction III. — Eb₁₆ : 163°-165°..... 27 g.

La fraction I est constituée par l'aldéhyde méthyl-3 méthoxy-4 benzylique. Le rendement est de 40 %. C'est un liquide à odeur agréable :

Eb₁₆ : 135-136° $n_D^{22} = 1,5675$ $d_4^{22} = 1,106$ $d_0 = 1,123$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 44,33 \quad R_m = 41,83$$

Analyse :

Mat. : 0,3045 g. CO₂ : 0,8062 g. H₂O : 0,1759 g.

	Calculé (pour C ₉ H ₁₀ O ₂)	Trouvé
C %	72,00	72,21
H %	6,66	6,42

Semicarbazone.

Elle s'obtient en agitant simplement l'aldéhyde avec une solution aqueuse d'acétate de sodium et de chlorhydrate de semicarbazide. Elle est très soluble dans l'alcool et cristallise en aiguilles. Elle se décompose en fondant.

F (instantanée) : 235°-236°

Dosage d'azote (Dumas) :

Mat. : 0,2108 g. Volume d'azote : 35,6 cm³ t = 15°
H = 769,9 mm.

	Calculé (pour C ₁₀ H ₁₃ O ₂ N ₃)	Trouvé
N %.....	20,29	19,95

Gattermann et Frenzel¹ ont préparé cet aldéhyde en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'orthométhoxytoluène et d'acide cyanhydrique anhydre, en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur; puis en décomposant le produit formé par chauffage avec de l'acide chlorhydrique dilué. Gattermann indique le point d'ébullition :

Eb₇₆₀ : 251°

La fraction II est constituée par le méthoxy-2- méthylal-5 α -méthoxytoluène, obtenu ainsi avec un rendement de 30 %.

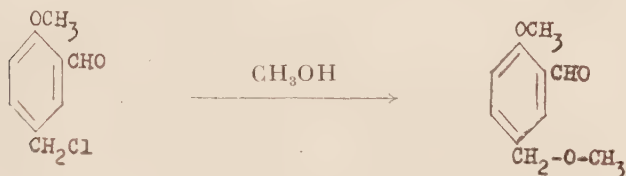
Ce corps a été caractérisé par son point de fusion : F : 35° et par sa semicarbazone : F : 151°.

Enfin il m'a paru intéressant d'étudier l'hydrogénation du chlorure par l'hydrogène moléculaire. J'ai utilisé : comme solvant l'alcool et comme catalyseur le platine d'Adams. La vitesse d'hydrogénation est pratiquement nulle, même à la température de 50° et en présence de soude.

1. Gattermann et Frezel, *B.*, 31, 1150; *C.A.*, 357, 355.

b) *Cas du méthylal-3 méthoxy-4 α -chlorotoluène.*

Dans ce cas, l'hydrogénation du chlorure n'a pas lieu. Il y a simplement formation d'éther-oxyde méthylique.



On prend :

Méthylal-3 méthoxy-4 α -chloro-		
rotoluène	90 g.	(0,5 mol.)
Poudre de zinc.....	35 g.	
Alcool méthylique	300 cm ³	

Le mode opératoire est le même que dans le cas précédent. La distillation donne 25 g. de méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène. Le rendement n'est que de 28 %, la résinification est importante.

Ce corps a été caractérisé par ses constantes physiques :

$$\text{Eb}_{19} : 165^{\circ}\text{-}166^{\circ} \qquad n_D^{21} = 1,5439$$

et par sa semicarbazone :

$$\text{F (instantanée)} : 219^{\circ}$$

Conclusion. — On peut encore conclure, de la comparaison de ces deux réactions, que l'hydrogénation des chaînes en ortho, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, s'effectue facilement, alors que dans les mêmes conditions, elle est impossible pour les chaînes placées en para.

CHAPITRE V

PRÉPARATION DU DIMÉTHYLAL-2-4 ANISOL PASSAGE A QUELQUES DÉRIVÉS

I. Préparation du diméthylal-2-4 anisol.

Il est, le plus souvent, très facile de passer d'un dérivé chlorométhylé à l'aldéhyde correspondant, ce qui, dans le cas du dichlorométhyl-2-4 anisol, correspond à la transformation :



Deux techniques permettent cette transformation : celle de Sommelet¹, et celle de Grimaux et Lauth². J'ai utilisé successivement ces deux réactions.

1^o Réaction de Sommelet.

a) Théorie.

Delépine³ a montré que les chlorures donnaient avec l'hexaméthylène tétramine un composé d'addition, qui, en milieu alcoolique, très chlorhydrique, se décompose en formaldéhyde et chlorhydrate de benzylamine.

1. Sommelet, *Bull. Soc. Chim.*, 13, 1913, p. 1086.

2. Grimaux et Lauth, *Bull. Soc. Chim.*, 7, 1867, p. 106.

3. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1897, p. 292.



Si le milieu n'est pas assez chlorhydrique, le formol, provenant de l'hydrolyse de l'hexaméthylène tétramine, réagit sur l'amine.



Sommelet admet, qu'en milieu non chlorhydrique, il y a isomérisation de la méthylène benzylamine en benzyldène méthylamine :



puis l'amine est hydrolysée :



En général, cette transformation, d'un chlorure en aldéhyde, s'effectue avec un excellent rendement.

b) *Mode opératoire.*

Dans un ballon d'un litre, muni d'un réfrigérant ascendant, on dissout, par chauffage à l'ébullition dans l'alcool, de l'hexaméthylène tétramine :

Hexaméthylène tétramine... 75 g. (0,53 mol.)
Alcool à 95° 500 cm³

puis on ajoute, par petites fractions, le chlorure :

Dichlorométhyl-2-4 anisol... 50 g. (0,25 mol.)

La réaction est exothermique et on observe des fumées blanches de chlorure d'ammonium. Après cette addition,

on chauffe trois heures au bain-marie. Pour assurer enfin l'hydrolyse, on ajoute de l'eau :

H₂O 100 cm³

et on continue le chauffage pendant quatre heures. Puis on chasse l'alcool sous pression réduite. Après refroidissement on ajoute 30 cm³ d'acide chlorhydrique et on abandonne le mélange pendant 12 heures. On obtient une masse solide qu'on essore, elle pèse 35 g. Cette masse contient l'aldéhyde et une résine. On sépare l'aldéhyde par dissolution dans une solution bouillante d'acide acétique à 10 %. On filtre à chaud. Après cristallisation, on recueille 20 g. de diméthylal-2-4 anisol, cristallisé en belles aiguilles. Le rendement de la réaction est seulement de 50 %.

2° Réaction de Grimaux et Lauth.

Les chlorures primaires s'oxydent facilement en présence de nitrate de cuivre, pour donner des aldéhydes :



Il suffit de chauffer à l'ébullition le mélange d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre et d'un chlorure.

Suivant cette technique, j'ai chauffé, pendant 5 heures, un mélange de :

Dichlorométhyl-2-4 anisol.....	50 g.
Eau.....	500 cm ³
Nitrate de cuivre.....	80 g.

Le refroidissement donne, directement, de beaux cristaux d'aldéhyde et une masse solide, formée, en grande partie, de résine. On sépare la résine comme précédemment et on a ainsi 20 g. de dialdéhyde cristallisé en belles aiguilles blanches. Le rendement est, encore, de 50 %.

Il m'a semblé que la partie, qui se résinifiait, était celle qui ne pouvait se dissoudre dans l'eau, après saturation de

l'eau en aldéhyde. J'ai donc augmenté le pouvoir dissolvant de l'eau, par addition d'acide acétique.

On chauffe à l'ébullition, pendant trois heures, le mélange suivant :

Dichlorométhyl-2-4 anisol.....	50 g.
Acide acétique	100 cm ³
Eau.....	400 cm ³
Nitrate de cuivre.....	80 g.

Le refroidissement donne de beaux cristaux du dialdéhyde et une faible masse de résine. L'aldéhyde est encore séparé de la résine par dissolution dans une solution d'acide acétique à 10 %, on obtient 30 g. de belles aiguilles d'aldéhyde. Le rendement est alors de 75 %.

Constantes du diméthylal-2-4 anisol.

C'est un corps solide, cristallisé en belles et longues aiguilles blanches inodores, très peu soluble à froid dans la plupart des solvants usuels, mais soluble à chaud dans le benzène, l'alcool, l'acide acétique et l'eau.

F : 122°

Il faut noter la tendance à la résinification de l'aldéhyde. Elle a lieu, partiellement, par simple chauffage dans l'eau bouillante.

Analyse :

Mat. : 0,3012 g. CO₂ : 0,7291 g. H₂O : 0,1279 g.

	Calculé (pour C ₉ H ₈ O ₃)	Trouvé
C %	65,85	66,02
H %.....	4,88	4,72

Semicarbazone.

On dissout 3 g. d'aldéhyde dans la quantité d'alcool juste suffisante, chauffée au bain-marie, on ajoute une solution, dans très peu d'eau, de 6 g. de chlorhydrate de semicarbazide et de 6 g. d'acétate de sodium cristallisé. On abandonne le tout pendant un jour. La semicarbazone, très peu soluble à froid, cristallise. On la fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool et on obtient des aiguilles se décomposant en fondant, le point de fusion n'est pas net :

F (instantanée) : 210°-215°

Dosage d'azote (Dumas) :

Mat. : 0,1159 g. Volume d'azote : 27,9 cm³ t = 15°

H = 750,8 mm.

	Calculé (pour C ₁₁ H ₁₄ O ₃ N ₆)	Trouvé
N %.....	30,21	30,10

II. Action des organo-magnésiens.

J'ai essayé de réaliser, avec le diméthylal-2-4 anisol, la réaction décrite au chapitre précédent à propos du méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène, afin de préparer des glycols secondaires.

Le diméthylal-2-4 anisol étant très peu soluble dans l'éther il suffit, dans ce cas, de l'ajouter par petites fractions dans la solution étherée de l'organo-magnésien. Mais alors que les aldéhydes ont une action très vive sur ces composés, ce dialdéhyde ne réagit pas, même à la température d'ébullition de l'éther.

J'ai modifié la technique, en élevant la température de la réaction. Après avoir préparé l'organo-magnésien, on ajoute du toluène sec et par chauffage au bain-marie, on chasse

l'éther en excès. Puis, par petites fractions, on additionne le dialdéhyde :

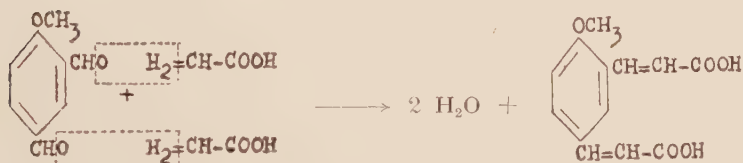
Ici encore, il n'y a pas réaction à la température d'ébullition du toluène. Je ne sais quelle interprétation donner à ce fait. Je suppose qu'une des fonctions aldéhydes gêne l'autre.

III. Réactions de Perkin.

Par contre ce dialdéhyde se prête bien aux réactions de Perkin. Il faut noter cependant que les rendements ne sont pas excellents par suite de la tendance à la résinification de cet aldéhyde, explicable par l'action de cet aldéhyde sur lui-même.

1^o Action de l'anhydride acétique.

Elle est représentée par l'équation :



Dans un ballon de 250 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe, pendant 12 heures au bain d'huile à 130°-140°, un mélange de :

Diméthylal-2-4 anisol	28 g.	(0,17 mol.)
Acétate de sodium fondu	80 g.	(1 mol.)
Anhydride acétique	140 g.	(1,37 mol.)

La réaction ne peut avoir lieu qu'avec du dialdéhyde séché au vide sulfurique et surtout de l'acétate de sodium fraîchement fondu.

Après refroidissement partiel, on verse le mélange dans 500 cm³ d'eau, on obtient un précipité qu'on filtre et lave à l'eau.

Puis on le dissout dans un mélange de :

Ammoniaque	40 cm ³
Eau	400 cm ³

On filtre et on verse dans un mélange de :

Acide sulfurique	30 cm ³
Eau	400 cm ³

On obtient un précipité qui est essoré, lavé et séché. Il pèse 65 g. et contient l'acide désiré et beaucoup de résine. On sépare la résine en traitant le précipité par plusieurs litres d'eau bouillante, qui dissout l'acide, cristallisant ensuite par refroidissement. On a ainsi 15 g. d'acide, soit un rendement de 35 %. Cet acide est purifié par cristallisation dans l'alcool.

Le dipropényloïque-2-4 anisol est un solide légèrement jaunâtre, soluble dans l'alcool et l'acide acétique, surtout à chaud.

F : 249°-250°

Analyse :

2 g. d'acide sont abandonnés, plusieurs heures, dans une solution de potasse normale, en quantité un peu moins que suffisante. On filtre la liqueur et on la traite par le nitrate d'argent. On obtient un précipité de sel d'argent. Il est lavé à l'eau, puis à l'alcool et séché. Une partie du sel d'argent est calciné.

Mat. : 0,3100 g.

Ag : 0,1432 g.

d'où une masse moléculaire pour l'acide :

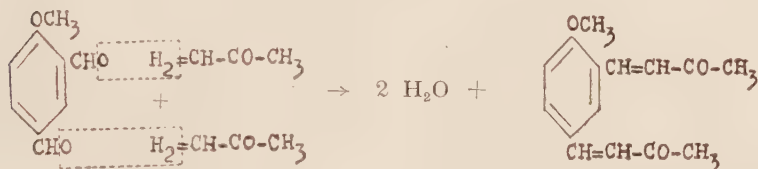
	Calculé (pour C ₁₃ H ₁₂ O ₅)	Trouvé
M.....	248	253,5

Afin de mettre en évidence les doubles liaisons éthyléniques, on réalise une ozonisation en milieu chloroformique vers

0°. L'ozonide hydrolysée donne du diméthylal-2-4 anisol caractérisé par son point de fusion : F : 122° et sa semicarbazone F : 210°-215°.

2° Action de l'acétone.

Elle s'effectue suivant le schéma :



Dans un flacon d'Erlenmeyer d'un litre, muni d'un agitateur mécanique et refroidi par de la glace pilée, on place :

Diméthylal-2-4 anisol	28 g.	(0,17 mol.)
Acétone	200 cm ³	
Eau	500 cm ³	
Solution de soude à 10 %	20 cm ³	

On agit pendant 5 heures, puis on abandonne le tout pendant 24 heures. Il se forme un précipité jaune; on le filtre, le lave à l'eau et l'essore. Il est constitué par une forte proportion de résine et contient le corps désiré qu'on sépare facilement par dissolution dans l'eau bouillante. On purifie ensuite le produit par recristallisation dans l'acétone. Cette recristallisation donne 19 g. de beaux cristaux légèrement colorés en jaune. Le rendement est donc de 45 %.

Le bis (ω-acétyl-vinyl)-2-4 anisol fond nettement.

F : 144°

Analyse :

Mat. : 0,2978 g. CO₂ : 0,8031 g. H₂O : 0,1754 g.

	Calculé (pour C ₁₅ H ₁₆ O ₃)	Trouvé
C %	73,77	73,54
H %	6,56	6,54

Semicarbazone.

Pour mettre en évidence les deux fonctions cétones, j'ai préparé la semicarbazone. On dissout 1 g. de dicétone dans l'alcool chauffé au bain-marie, puis on ajoute une solution, dans très peu d'eau, de 3 g. d'acétate de sodium et 3 g. de chlorhydrate de semicarbazide. La semicarbazone précipite immédiatement sous forme d'une poudre jaune insoluble dans tous les solvants. Je n'ai donc pu la purifier.

Cétoxime.

La cétoxime donne de meilleurs résultats. Elle s'obtient en chauffant pendant 5 heures, dans un ballon de 100 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange de :

Dicétone.....	1 g.
Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	2 g.
Acétate de sodium	3 g.
Alcool à 50 %	25 cm ³

La dicétone se dissout d'abord, puis la cétoxime précipite. On la purifie par recristallisation dans l'acétone ou l'alcool. Elle se présente sous forme d'aiguilles jaunes fondant avec décomposition.

F (instantanée) : 201°

Dosage d'azote (Dumas) :

Mat. : 0,2295 g. Volume d'azote : 19,4 cm³ t = 15°
H = 766,5 mm.

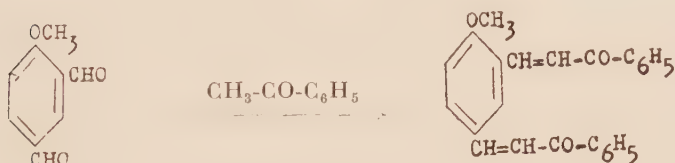
	Calculé (pour C ₁₅ H ₁₈ O ₃ N ₂)	Trouvé
N %.....	10,22	9,94

Afin d'établir l'existence des deux doubles liaisons éthyléniques du bis (ω -acétyl-vinyl)-2-4 anisol, j'ai ozonisé ce corps

en milieu chloroformique vers 0°. Après hydrolyse de l'ozonide, le diméthylal-2-4 anisol formé est caractérisé comme précédemment.

3° Action de l'acétophénone.

On obtient le bis(ω -benzoyl-vinyl)-2-4 anisol.



Dans un flacon d'Erlenmeyer de 500 cm³, muni d'un agitateur mécanique, et refroidi par la glace pilée, on place :

Diméthylal-2-4 anisol	28 g.	(0,17 mol.)
Acétophénone	50 g.	(0,41 mol.)
Eau	150 cm ³	
Alcool à 95°	150 cm ³	
Solution de soude à 10 % . . .	20 cm ³	

On agite pendant 12 heures et on abandonne le mélange pendant trois jours. Il se forme un précipité jaunâtre. On le filtre, le lave et l'essore. Il est constitué par le corps désiré et une forte proportion de résine beaucoup plus soluble dans l'acétone que le bis(ω -benzoyl-vinyl)-2-4 anisol, qui cristallise en gros prismes jaunes. On obtient 32 g. de produit, soit un rendement de 50 %.

F : 133°

Analyse :

Mat. : 0,2393 g. CO₂ : 0,2147 g. H₂O : 0,1199 g.

	Calculé (pour C ₂₅ H ₂₀ O ₃)	Trouvé
C %	83,52	81,58
H %	5,43	5,57

Semicarbazone.

Dans un petit ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on place :

Dicétone.....	1 g.
Chlorhydrate de semicarbazide	3 g.
Acétate de sodium	3 g.
Alcool à 95°.....	150 cm ³

On chauffe deux heures au bain-marie, puis on laisse cristalliser et on purifie par recristallisation dans l'alcool. La semicarbazone fond avec décomposition :

F (instantanée) : 195°

Dosage d'azote (Dumas) :

Mat. : 0,1875 g. Volume d'azote : 27,3 cm³ t = 16°

H = 770,5 mm.

	Calculé (pour C ₂₇ H ₂₆ O ₃ N ₆)	Trouvé
N %.....	17,42	17,13

J'ai établi l'existence des deux doubles liaisons éthyléniques du bis-(ω-benzoyl-vinyl)-2-4 anisol, exactement dans les mêmes conditions que dans le cas du bis(ω-acétyl-vinyl)-2-4 anisol.

CHAPITRE VI

PRÉPARATION DU DIÉTHYNNITRILE-2-4 ANISOL. PASSAGE A L'ACIDE ET A SES ESTERS, A L'AMIDE ET A L'AMINE.

1° Préparation du dinitrile.

Un chlorure traité par le cyanure de potassium, dans des conditions convenables, donne un nitrile. Le dichlorométhyl-2-4 anisol donne le diéthynitrile-2-4 anisol.



J'ai tenté cette transformation de plusieurs manières, afin de comparer les résultats, ils n'ont été positifs que dans un seul cas.

a) *En milieu hydroalcoolique.*

Le procédé le plus courant consiste à traiter le chlorure par le cyanure de potassium en milieu hydroalcoolique. On utilise :

Dichlorométhyl 2-4- anisol	50 g.
Cyanure de potassium pulvérisé.....	40 g.
Alcool à 95°.....	250 cm ³
Eau.....	40 cm ³

On dissout séparément le chlorure dans l'alcool d'une part et le cyanure de potassium dans l'eau d'autre part. On mélange, puis on chauffe au bain-marie. Au bout de trois heures la matière est complètement résinifiée.

b) *En milieu anhydre.*

Dans ce cas, c'est à l'aide du cyanure cuivreux que s'effectue, d'ordinaire, la cyanuration.

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique, on chauffe au bain-marie un mélange de :

Dichlorométhyl-2-4 anisol.....	50 g.
Benzène sec	250 cm ³
Cyanure cuivreux.....	50 g.

On sèche d'abord le chlorure dans le vide sulfurique et le cyanure à l'étuve.

Après dix heures de chauffage et d'agitation, on récupère intégralement le chlorure par évaporation du benzène.

En remplaçant le benzène sec, par du xylène sec, une réaction s'amorce à la température d'ébullition du xylène, il se dégage de l'acide cyanhydrique et la matière se résinifie intégralement.

c) *En milieu hydroacétonique.*

La cyanuration du dichlorométhyl-2-4 anisol se réalise de manière acceptable en milieu hydroacétonique. Dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique, on place :

Dichlorométhyl-2-4 anisol....	205 g.	(1 mol.)
Cyanure de potassium pul-		
vérisé	160 g.	(2,4 mol.)
Acétone.....	400 cm ³	
Eau.....	50 cm ³	

On met d'abord le cyanure dans le ballon, on ajoute l'eau, puis la solution du chlorure dans l'acétone. On chauffe 15 heures au bain-marie en agitant sans cesse. Ensuite on filtre, on ajoute de l'eau et on chasse l'acétone sous pression réduite. Par refroidissement, le nitrile cristallise. On filtre, lave à l'eau, puis on purifie par cristallisation dans l'acétone.

On obtient 112 g. de nitrile, le rendement est de 60 %, la résinification est importante.

Le diéthylnitrile-2-4 anisol est un solide cristallisé en gros prismes transparents, soluble dans tous les solvants usuels. Ses constantes sont :

F : 70°5

Eb₄ : 193°-194°

Dosage d'azote (Dumas) :

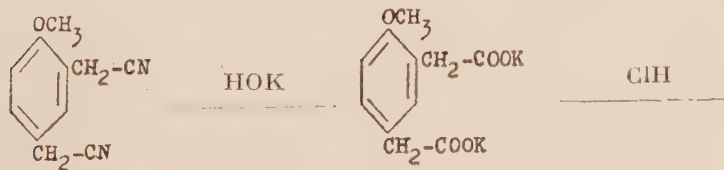
Mat. : 0,2249 g. Volume d'azote : 27,5 cm³ t = 13°

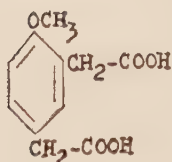
H = 763,5 mm.

	Calculé	Trouvé
	° (pour C ₁₁ H ₂₀ ON ₂)	
N %	15,05	14,76

2° Préparation du diacide.

Sous l'action de la potasse alcoolique, un nitrile s'hydrolyse et donne le sel de potassium d'un acide qu'on régénère par l'acide chlorhydrique. Ainsi, le diéthylnitrile-2-4 anisol conduit au diéthylolique-2-4 anisol.





Dans un ballon de 250 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe pendant cinq heures, au bain-marie, un mélange de :

Diéthylnitrile-2-4 anisol	20 g.
Potasse	20 g.
Alcool à 95°	100 cm ³

On dissout la potasse dans l'alcool, puis on ajoute le nitrile. Il se dissout, du gaz ammoniac se dégage et le sel de potassium, peu soluble dans l'alcool, précipite peu à peu. Après refroidissement, on essore le sel et on le lave à l'alcool. On le dissout alors dans très peu d'eau, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué, qui précipite le diacide. On essore et purifie par recristallisation dans une solution hydroalcoolique. On a ainsi 19 g. de produit, soit un rendement de 80 %.

Le diéthylolique-2-4 anisol est un solide cristallisé en petites aiguilles blanches pouvant se sublimer.

F (instantanée) : 176°-177°

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, beaucoup plus à chaud qu'à froid.

Analyse :

On procède comme il a été indiqué pour le dipropényloïque-2-4 anisol. 2 g. de diacide sont mis dans une solution de potasse normale en quantité un peu moins que suffisante. Après un jour, on filtre, puis on précipite par le nitrate d'argent. On filtre, lave le précipité à l'eau, puis à l'alcool et sèche. Enfin, on calcine le sel d'argent.

Mat.	0,4057 g.
Ag	0,1990 g.

D'où une masse moléculaire pour le diéthylœique-2-4 anisol :

	Calculée (pour $C_{11}H_{12}O_5$)	Trouvée
M	224	226

3^o Préparation des esters de diéthylœique-2-4 anisol.

On fait passer, jusqu'à refus, un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique du dinitrile.

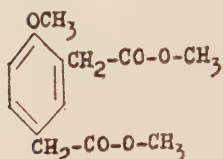


Je me suis borné aux esters méthylique et éthylique. Dans un flacon d'Erlenmeyer d'un litre, refroidi par un mélange de glace et de sel, on place une solution alcoolique du nitrile :

Diéthylnitrile-2-4 anisol	40 g.
Alcool (méthylique ou éthylique)	500 cm ³

On fait alors passer un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à refus. Puis, on fait bouillir, pendant deux heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, afin de chasser le gaz chlorhydrique en excès. Un précipité de chlorure d'ammonium se forme. Après cela, on ajoute de l'eau et chasse l'alcool sous pression réduite, puis on extrait à l'éther, lave la solution étherée, sèche, chasse l'éther et distille.

a) *Diester méthylique.*



Dans ce cas, la distillation fournit 27 g. d'ester, soit un rendement de 50 %. C'est un liquide inodore :

$$\text{Eb}_{12} : 201-202^{\circ} \quad n_D^{21} = 1,5165 \quad d_4^{21} = 1,1827 \quad d_0 = 1,2047$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 64,40 \quad R_m = 63,61$$

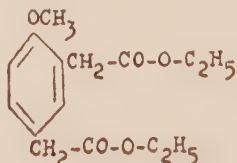
Analyse :

Mat. : 0,3005 g. CO₂ : 0,6837 g. H₂O : 0,1817 g.

	Calculé (pour C ₁₃ H ₁₆ O ₅)	Trouvé
C %	61,90	62,05
H %	6,35	6,72

Indice d'ester : Calculé : 444,4 Trouvé : 445

b) *Diester éthylique.*



On obtient 30 g. d'ester, soit encore un rendement de 50 %.
Cet ester est un liquide inodore :

$$\text{Eb}_{19} : 215-217^{\circ} \quad n_D^{22} = 1,5032 \quad d_4^{22} = 1,1218 \quad d_0 = 1,142$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 73,82 \qquad R_m = 72,85$$

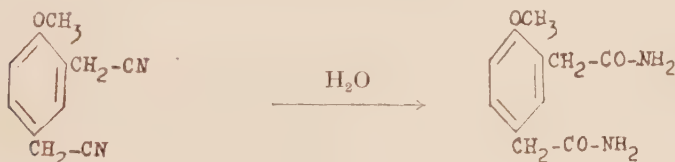
Analyse :

Mat. : 0,2934 g. CO₂ : 0,6930 g. H₂O : 0,1927 g.

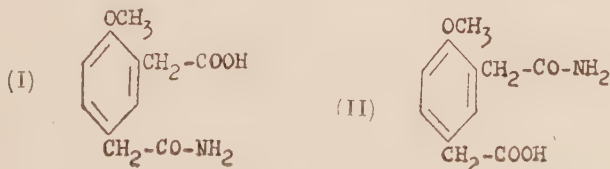
	Calculé (pour C ₁₅ H ₂₀ O ₅)	Trouvé
C %	64,28	64,42
H %	7,14	7,30
Indice d'ester : Calculé : 400		Trouvé : 402

4^o Préparation de l'amide.

L'hydratation incomplète d'un nitrile permet de passer à l'amide. Avec le diéthylnitrile-2-4 anisol, il est légitime de penser qu'on doit arriver au diéthylamide-2-4 anisol.



Je n'ai pas pu obtenir ce corps par hydratation du nitrile. Pour une des fonctions, la réaction s'arrête au stade de l'amide, mais pour l'autre, elle est plus complète et conduit à l'acide. On obtient donc un corps à fonctions amide et acide. C'est l'acide méthoxy-2 éthylamide-5 phénylacétique (formule I) ou son isomère l'acide éthylamide-3 méthoxy-4 phénylacétique (formule II).



Je n'ai pu trouver aucune réaction me permettant de fixer de quel isomère il s'agissait. Les chaînes en ortho par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, me paraissant plus fragiles, je pense qu'il s'agit de l'acide méthoxy-2 éthylamide-5 phénylacétique.

L'hydratation s'effectue à l'aide de l'acide sulfurique. On chauffe, pendant deux heures au bain-marie, un mélange de :

Diéthylmitrile-2-4 anisol	10 g.
Acide sulfurique	40 cm ³
Eau.....	20 cm ³

On précipite l'amide en versant le mélange dans 200 cm³ d'eau, puis on ajoute, peu à peu, 100 cm³ d'une solution de soude à 30 %, pour neutraliser partiellement l'acide sulfurique. On filtre et lave le précipité. On le dissout dans une solution de soude à 10 %, on filtre, on précipite par l'acide chlorhydrique dilué, enfin on le purifie par cristallisation dans l'eau, où il est plus soluble à chaud qu'à froid. On obtient 10 g. d'amide, soit un rendement de 90 %.

Le corps obtenu est un solide cristallisé en aiguilles blanches, il fond avec décomposition.

F (instantanée) : 222°

Il est soluble dans l'eau, l'acide acétique et l'alcool, plus à chaud qu'à froid.

Dosage d'azote (Dumas) :

Mat. : 0,2489 g. Volume d'azote : 26,0 cm³ t = 14°
H = 770,8 mm.

	Calculé (pour C ₁₁ H ₁₃ O ₄ N)	Trouvé
N %.....	6,27	6,20

Masse moléculaire :

On procède comme il a été indiqué pour l'acide précédent. 2 g. de cet acide sont dissous dans une solution, en quantité

un peu moins que suffisante, de soude normale. Après 24 heures, on filtre, puis précipite par une solution aqueuse de nitrate d'argent. On filtre, lave le précipité à l'eau, à l'alcool et on le sèche. Enfin on calcine un certain poids du seld'argent.

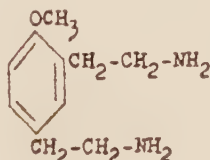
Mat.....	0,5217 g.
Ag	0.1698 g.

D'où une masse moléculaire pour l'acide :

	Calculée (pour $C_{11}H_{13}O_4N$)	Trouvée
M	223	223,8

5° Hydrogénation du dini'rile

L'hydrogénation d'un nitrile conduit souvent à l'amine primaire. Ainsi, on peut espérer obtenir, à partir du diéthyl-nitrile-2-4 anisol, le di(amino-2-2-4₂ éthyl)-2-4 anisol



En réalité, je n'ai pas pu obtenir le résultat désiré.

a) Hydrogénation catalytique.

α) *Par le nickel de Raney.* — Une solution du nitrile dans l'alcool, en présence de nickel de Raney, absorbe bien l'hydrogène à la pression ordinaire (environ 10 cm³ par minute). Mais après traitement du produit obtenu par l'acide chlorhydrique dilué et évaporation de l'alcool, il reste une résine : ce qui s'explique par la formation d'une amine secondaire, correspondant, dans le cas du diéthyl-nitrile-2-4 anisol, à des

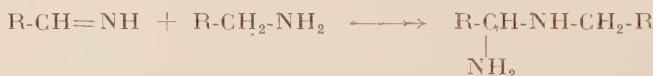
composés de duplication de poids moléculaire élevé. On admet que l'hydrogénation donne d'abord une imine :



puis l'amine :



Mais l'imine peut agir sur l'amine, d'où formation d'un composé d'addition :



que l'hydrogénation transforme en amine secondaire :



En conséquence, on ne peut préparer, d'ordinaire, l'amine primaire, en quantité convenable, que si la vitesse d'hydrogénation est grande.

Dans le cas particulier choisi, je n'ai pu obtenir l'amine primaire, même en présence de soude.

β) *Par le platine d'Adams.* — Si on parvient à bloquer la fonction amine primaire, l'hydrogénation ne donne pas l'amine secondaire. Ceci peut être possible en milieu acide, mais le catalyseur doit être le noir de platine.

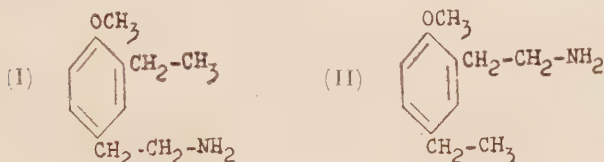
Pour cela, on mélange :

Diéthylnitrile-2-4 anisol	10 g.
Anhydride acétique	100 cm ³
Platine d'Adams	1 g.

L'hydrogénation n'a pas lieu : ni à chaud, ni sous la pression de 70 atmosphères. Le catalyseur ne peut être mis en cause, puisqu'il m'a permis de réaliser, avec succès, l'hydrogénation du dichlorométhyl-2-4 anisol.

b) *Hydrogénation par l'hydrogène naissant.*

L'hydrogénation par le sodium et l'alcool absolu ne donne pas le résultat désiré, l'hydrogénation conduit à une mono-amine par suite de la coupure de l'une des chaînes latérales. $-\text{CH}_2\text{-CN}$ devient, je pense, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ avec formation d'ammoniac, dont le chlorure se retrouve à la fin de la réaction. On aboutit donc à l'éthyl-3 méthoxy-4 β -phényléthylamine (formule I) ou à son isomère la méthoxy-2 éthyl-5 β -phényléthylamine (formule II).



J'ai déjà montré la fragilité des chaînes, en ortho par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, vis-à-vis de l'hydrogène naissant produit par le sodium et l'alcool. Il y a donc lieu de penser qu'on obtient l'éthyl-3 méthoxy-4 β -phényléthylamine et non son isomère. Je n'ai cependant pas trouvé de réaction me donnant la certitude absolue de ce résultat. D'autre part, je ne peux affirmer que le groupement $-\text{CH}_2\text{-CN}$ est devenu $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et non simplement $-\text{CH}_3$, que d'après les résultats du dosage de chlore dans le chlorhydrate de l'amine et des dosages d'azote dans ce même chlorhydrate et dans l'amine elle-même. Je reconnais que la preuve de l'existence de la chaîne $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ n'est pas faite d'une façon absolue. J'ai simplement pu vérifier que l'oxydation permanganique, à chaud, conduisait à l'acide paraméthoxy-isophtalique : F : 275°.

Pour cette hydrogénation, on utilise :

Diéthylnitrile-2-4 anisol	47 g.	(0,25 mol.)
Sodium	100 g.	(4,3 at.)
Alcool absolu	1000 cm ³	

Le sodium, en morceaux, est placé dans un ballon de deux litres, muni d'un réfrigérant à reflux. On dissout le nitrile

dans 500 cm³ d'alcool et on fait couler la solution, goutte à goutte, sur le sodium; puis on ajoute, de la même manière, 500 cm³ d'alcool absolu. Lorsque tout le métal a disparu, on entraîne l'alcool et l'amine à la vapeur d'eau; il reste, dans le ballon, une grande quantité de résine. On neutralise le liquide recueilli par l'acide chlorhydrique, puis on concentre, on obtient un mélange de chlorhydrate de l'amine et de chlorure d'ammonium. On sépare le chlorhydrate par dissolution dans l'alcool. On obtient 8 g. de chlorhydrate. Il est plus soluble à chaud qu'à froid dans l'eau et l'alcool, il cristallise en aiguilles, qui fondent avec décomposition.

F (instantanée) : 123°-124°

Le rendement est seulement de 12 %

Dosage d'azote :

Mat. : 0,4643 g. Volume d'azote : 26,0 cm³ t = 16°
H = 769,4 mm.

	Calculé (pour C ₁₁ H ₁₈ ONCl)	% Trouvé
N %.....	6,49	6,58

Dosage de chlore (Méthode de Baubigny) :

Mat. : 0,2664 g. Volume de NO₃Ag N/10 utilisé : 12,6 cm³

	Calculé (pour C ₁₁ H ₁₈ ONCl)	Trouvé
Cl %	16,47	16,79

Le faible rendement pourrait être dû à l'action de la soude formée lors de l'entraînement à la vapeur. Cette base risque, en effet, de produire une résinification partielle de l'amine. J'ai modifié la technique de la manière suivante. Lorsque la solution, après l'hydrogénation, est un peu refroidie, on la verse peu à peu, tout en agitant, dans 500 cm³ d'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau. On filtre pour séparer la résine formée et on chasse l'alcool sous pression réduite,

Après refroidissement, on ajoute de l'ammoniaque pour libérer l'amine, puis on extrait à l'éther, lave et sèche. L'évaporation de l'éther laisse 12 g. d'amine, soit un rendement de 25 %, car la résinification est importante au cours de l'hydrogénation.

L'amine obtenue est cristallisée en aiguilles blanches, solubles dans l'éther et les solvants ordinaires. Elle fond avec décomposition à partir de 81°.

F' (instantanée) : 98°

Dosage d'azote (Dumas) :

Mat. : 0,2981 g. Volume d'azote : 19,9 cm³ t = 15°
H = 768,3 mm.

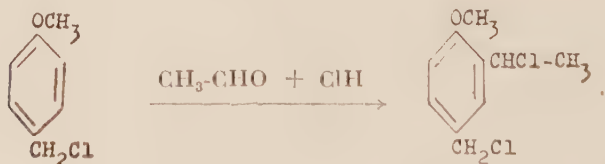
	Calculé (pour C ₁₁ H ₁₇ ON)	Trouvé
N %.....	7,82	7,87

CHAPITRE VII

CHLOROÉTHYLATION DU CHLORURE D'ANISYLE. PASSAGE AU α -HYDROXYÉTHYL-2 MÉTHYLOL-4 ANISOL ET A SES ÉTHERS-OXYDES

R. Quélet¹ a montré qu'il était possible de fixer, sur le noyau des éthers-oxydes phénoliques, le groupement chloroéthylé -CHCl-CH₃, par action simultanée du gaz chlorhydrique et de l'aldéhyde acétique. Les réactions de chloroéthylation ne se font pas aussi facilement que celles de chlorométhylation, les rendements sont plus faibles, il reste beaucoup d'éther-oxyde phénolique non transformé, tandis qu'il se forme également un composé de substitution du diphenyléthane.

J'ai montré que le succès de la préparation du dichlorométhyl-2-4 anisol, avec un bon rendement, était dû à la possibilité de réaliser en deux temps la réaction. Les chlorures secondaires, en particulier le para (α -chloroéthyl) anisol, ne pouvant être isolés, je n'ai pu songer à une dichloroéthylation de l'anisol et me suis borné à une chloroéthylation du chlorure d'anisyle, suivant la transformation :



Ce chlorure est ensuite transformé immédiatement en éther-oxyde :

1. R. Quélet, *C.R.*, 199, 1934, p. 150 et *C.R.*, 202, 1936, p. 956.



1° Préparation du chlorure d'anisyle.

Elle s'effectue comme je l'ai indiqué au chapitre premier.

2° Chloroéthylation.

Dans un flacon d'Erlenmeyer d'un litre, muni d'un agitateur mécanique, on place un mélange de :

Chlorure d'anisyle	156 g.	(1 mol.)
Paraldéhyde acétique	50 g.	(1,13 mol.)
Acide chlorhydrique concentré	100 g.	
Acide phosphorique	50 g.	

Le flacon est refroidi par de l'eau dans laquelle on ajoute de la glace s'il est besoin. On fait passer un courant de gaz chlorhydrique, pas trop rapide. La température doit se maintenir au voisinage de 15°, une température supérieure à 20° produit une résinification importante du chlorure. La saturation est complète au bout de deux heures. Le mélange est alors traité par la glace, puis additionné d'éther de pétrole et lavé.

3° Préparation de l'éther-oxyde méthylique.

On prépare, en même temps, du méthylate de sodium :

Sodium	50 g.
Alcool méthylique	500 cm ³

et on verse la solution éthérée, obtenue dans l'opération précédente, dans cette liqueur. On chauffe au bain-marie, pendant une heure, d'abord avec un réfrigérant descendant pour chas-

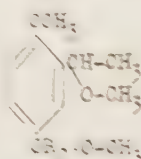
ser l'éther de pétrole, puis avec un réfrigérant ascendant. Ensuite, on ajoute de l'eau et on chasse l'alcool sous pression réduite. Après refroidissement, on extrait à l'éther, lave, sèche, chasse l'éther et distille. On obtient deux fractions :

Fraction I : Eb₁₅ : 107°-108° 110 g.

Fraction II : Eb₁₅ : 144°-145° 38 g.

La fraction I est constituée par l'éther-oxyde méthylique provenant du chlorure d'anisyle non transformé. Son oxydation permanganique conduit à l'acide anisique : F : 184°.

La fraction II est constituée par le diéther-oxyde désiré. Le rendement est de 18%. Le 2-methoxyethyl-2-methoxy-méthyl-4 anisol :



est un liquide faiblement odorant. Ses constantes sont :

$$\text{Eb}_{15} : 144-145^{\circ} \quad n_D^{20} = 1.5055 \quad d_4^{20} = 1.048 \quad d_0 = 1.066$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 59.44 \quad B_m = 58.97$$

Analyse :

Mat. : 0.2467 g. CO₂ : 0.6185 g. H₂O : 0.1923 g.

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₈ O ₃	Trouvé
C %	68.57	68.38
H %	8.57	8.66

4° Préparation de l'éther-oxyde éthylique.

On procède comme pour le précédent, en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique. La distillation donne également deux fractions.

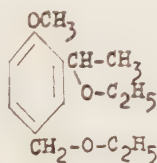
Fraction I : Eb₁₈ : 119-120° 120 g.

Fraction II : Eb₁₈ : 157-158° 35 g.

La fraction I est constituée par du monoéther-oxyde provenant du chlorure d'anisyle non transformé, soit 73 %. L'oxydation permanganique donne toujours l'acide anisique F : 184°.

La fraction II est formée par le diéther-oxyde désiré. Le rendement est de 15 %.

Le (α-éthoxyéthyl)-2 éthoxyméthyl-4 anisol :



est un liquide incolore, dont les constantes sont :

Eb₁₈ : 157-158° n_D²¹ = 1,4980 d₄²¹ = 1,011 d₀ = 1,029

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 69,00 \quad R_m = 68,21$$

Analyse :

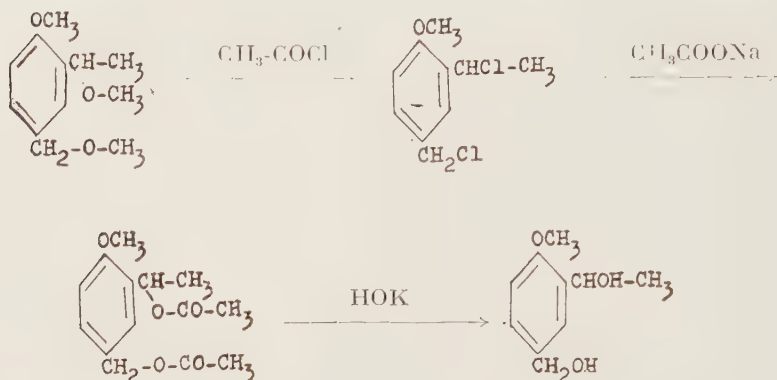
Mat. : 0,2543 g. CO₂ : 0,6505 g. H₂O : 0,2050 g.

	Calculé (pour C ₁₄ H ₂₂ O ₃)	Trouvé
C %	70,59	70,01
H %	9,24	8,99

5° Préparation du glycol.

Le rendement de la réaction de chloroéthylation étant faible, j'ai dû, pour préparer le glycol désiré, me débarrasser d'abord des produits n'ayant pas réagi. Je suis donc parti de l'éther-oxyde diméthylque, dont je viens de décrire la préparation.

Le glycol est obtenu à la suite des transformations suivantes :



a) Action du chlorure d'acétyle.

On procède comme il a déjà été indiqué pour d'autres éthers-oxydes. On prend :

Ether-oxyde diméthylque... 52 g. (0,25 mol.)
 Chlorure d'acétyle 40 g. (0,5 mol.)
 Chlorure de zinc fondu un petit fragment.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on place le chlorure d'acétyle dilué de son volume d'éther de pétrole sec, on ajoute un petit fragment de chlorure de zinc et on laisse tomber goutte à goutte l'éther-oxyde dilué de son volume d'éther de pétrole sec. La réaction est vive; lorsqu'elle est calmée, on lave la solution.

b) Acétylation.

On l'ajoute à une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique :

Acétate de sodium fondu ... 50 g. (0,55 mol.)
 Acide acétique 300 cm³

On chauffe deux heures au bain-marie, avec un réfrigérant descendant, pour chasser l'éther de pétrole. On précipite ensuite par l'eau, on extrait à l'éther et on lave.

c) *Saponification.*

Cette solution est versée dans une solution hydroalcoolique de potasse :

Potasse	40 g.	(0,7 mol.)
Eau	100 cm ³	
Alcool à 95°	100 cm ³	

On chauffe deux heures au bain-marie, d'abord avec un réfrigérant descendant pour chasser l'éther, puis avec un réfrigérant ascendant. Ensuite, on chasse l'alcool sous pression réduite, on décante pour éliminer les résines, puis on concentre la solution aqueuse par chauffage au bain-marie; le glycol surnage, par refroidissement il se solidifie. On le lave à l'eau froide, puis on le dissout dans l'eau bouillante pour le séparer des produits résineux. On obtient 12 g. de glycol; soit un rendement de 26%. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient le (α -hydroxyéthyl)-2 méthylol-4 anisol, cristallisé en petites aiguilles.

t_f : 126°

Analyse :

Mat. : 0,2472 g. CO₂ : 0,5420 g. H₂O : 0,1677 g.

	Calculé (pour C ₁₀ H ₁₄ O ₃)	Trouvé
C %	65,93	65,78
H %	7,69	7,54

Phényluréthane.

On la prépare par la méthode de Vallée. Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on met :

Glycol	1 g.
Isocyanate de phényle	1,5 g.
Benzène sec	25 cm ³
Sodium	une trace

On chauffe deux heures au bain-marie; le glycol très peu soluble dans le benzène disparaît. Par évaporation du benzène, la phényluréthane cristallise, on l'essore et on la fait recristalliser dans l'alcool où elle est plus soluble à chaud qu'à froid. On obtient des aiguilles fondant avec décomposition.

F (instantanée) : 142°-143°

Dosage d'azote (Dumas) :

Mat. : 0,4599 g. Volume d'azote : 25,5 cm³ t = 16°
H = 774,8 mm.

	Calculé (pour C ₂₄ H ₂₃ O ₅ N ₂)	Trouvé
N %.....	6,66	6,56

6° Constitution du glycol.

Pour réaliser ces synthèses, je ne suis pas parti d'un corps pur, mais d'un mélange de 90 % de chlorure d'anisyle et 10 % d'ortho-méthoxy α -chlorotoluène¹. Le rendement en éther-oxyde étant supérieur à 10 %, il est évident qu'on peut admettre que la chloroéthylation ne s'est effectuée qu'en ortho, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique. Cette preuve m'a paru insuffisante et j'ai repris toutes les synthèses à partir d'un corps pur : l'alcool anisique.

a) Dans un flacon d'Erlenmeyer d'un litre, refroidi par de la glace pilée, on verse :

Alcool anisique 138 g. (1 mol.)

1. R. Quelet et J. Allard, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1936, p. 1794.

et on sature par un courant de gaz chlorhydrique. Ensuite, on ajoute de l'éther de pétrole, on lave la solution avec de l'eau, puis avec une solution de soude à 10 % et enfin avec de l'eau. On sèche, chasse l'éther et distille. On a ainsi 140 g. de chlorure d'anisyle pur (rendement 90 %).

b) Ce chlorure est ensuite chloroéthylé, le produit obtenu est transformé en éther-oxyde diméthylque. Dans ce cas le rendement en éther-oxyde est un peu meilleur, il est de 25 %. Le diéther-oxyde est ensuite transformé en glycol, suivant la technique indiquée.

J'ai obtenu exactement le même alcool et la même phényluréthane que précédemment. Les points de fusion sont les mêmes et le mélange des cristaux ne produit pas un abaissement du point de fusion.

c) Enfin pour bien fixer la position ortho, la position para étant certaine, j'ai fait une oxydation permanganique à chaud de l'éther-oxyde diméthylque. J'ai obtenu l'acide (paraméthoxy)isophtalique : F : 275°.

7° Essai de chlorobutylation.

J'ai tenté de remplacer l'aldéhyde acétique par l'aldéhyde butylique, mais je n'ai obtenu aucun résultat positif.

CONCLUSION

Dans ce travail, j'ai étendu la méthode de chloroalcoylation des éthers-oxydes phénoliques à un éther-oxyde phénolique particulier : l'anisol, qui se prête à une dichloroalcoylation et j'ai montré la diversité des synthèses qu'on pouvait réaliser à partir d'un tel dérivé dichloroalcoylé.

Les résultats obtenus au cours de ce travail sont les suivants :

I. J'ai montré dans quelles conditions on pouvait obtenir, avec un très bon rendement, le dichlorométhyl-2-4 anisol. J'ai démontré sa constitution et étudié l'action de divers corps particulièrement actifs :

1° L'acide bromhydrique ne donne pas le phénol correspondant, mais seulement le dibromométhyl-2-4 anisol.

2° Le magnésium donne un magnésien trop actif, il conduit à des dérivés de duplication, qui sont des résines.

3° Les organo-magnésiens, par double décomposition, permettent la substitution du brome au chlore et donnent également des résines.

4° L'hydrogène.

a) L'hydrogénation catalytique, en solution alcoolique, permet d'obtenir :

α) le diméthyl-2-4 anisol,

β) un mélange de corps contenant des corps monoéthers-oxydes,

γ) le diéther-oxyde éthylique du diméthylol-2-4 anisol.

b) L'hydrogénation par la poudre de zinc et l'alcool méthylique ne permet de préparer que le diéther-oxyde méthylique du diméthylol-2-4 anisol.

II. Le dichlorométhyl-2-4 anisol donne :

1^o Par action de l'acétate de sodium, l'ester acétique du diméthylol-2-4 anisol. Cet ester, saponifié, fournit le diméthylol-2-4 anisol.

2^o Par action des alcoolates alcalins, les diéthers-oxydes du glycol.

La pyrolyse de ces éthers-oxydes détermine la coupure des deux fonctions éthers-oxydes benzyliques, en aldéhyde et carbure. Cette méthode permet ainsi une identification de la fonction éther-oxyde et dans certains cas peut constituer un procédé de synthèse d'un aldéhyde.

III. Les deux fonctions éthers-oxydes benzyliques occupent, dans la molécule, des positions dissymétriques, qui leur donnent des affinités chimiques différentes, mises en évidence :

1^o Par action de l'hydrogène naissant (produit par le sodium et l'alcool) qui coupe une seule fonction éther-oxyde benzylique : celle située en ortho, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique. On prépare ainsi les éthers-oxydes de l'alcool méthyl-3 méthoxy-4 benzylique. Ces éthers-oxydes m'ont permis de passer à l'alcool et par oxydation permanganique à l'acide méthyl-3 méthoxy-4 benzoïque, ce qui donne une preuve de leur constitution.

2^o Par l'action du chlorure d'acétyle qui, dans des conditions convenables, coupe une des fonctions éthers-oxydes benzyliques : celle située en para, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique. J'ai pu ainsi préparer les monoéthers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol et les méthoxy-2 méthylal-5 α -alcoxytoluène. Afin de prouver la constitution de ces corps, j'ai préparé un isomère à partir de l'aldéhyde salicylique. Cet aldéhyde est méthylé pour obtenir l'ortho-méthoxybenzal-déhyde, qui est ensuite chlorométhylé. Enfin le méthylal-3 méthoxy-4 α -chlorotoluène est transformé en méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène.

IV. J'ai préparé le méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène à partir du méthoxy-2 méthylal-5 α -chlorotoluène, obtenu lui-même en chlorométhylant l'aldéhyde anisique.

1° Ce corps réagit sur les organo-magnésiens, il donne des alcools secondaires fragiles, qui se déshydratent, on obtient les éthyléniques correspondants.

2° Le méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène est coupé par l'hydrogène naissant, tandis que la fonction aldéhyde est hydrogénée, on a l'alcool méthyl-3 méthoxy-4 benzylique. Son isomère le méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène n'est pas coupé par l'hydrogène naissant, seule la fonction aldéhyde est hydrogénée, on obtient le méthyl-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène. Ainsi j'ai montré que les chaînes en ortho, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, sont beaucoup plus sensibles à l'action de l'hydrogène naissant que les chaînes en para.

3° La poudre de zinc, agissant en milieu méthylique, donne : avec le méthoxy-2 méthylal-5 α -chlorotoluène, l'aldéhyde méthyl-3 méthoxy-4 benzylique et le méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène ; avec le méthylal-3 méthoxy-4 α -chlorotoluène, seulement le méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène. Encore ici les chaînes en ortho, par rapport à la fonction éther-oxyde phénolique, sont plus sensibles à l'action de l'hydrogène que les chaînes en para.

V. Le dichlorométhyl-2-4 anisol permet de passer au diméthylal-2-4 anisol.

1° par la technique de Sommelet.

2° par oxydation à l'aide du nitrate de cuivre en milieu acétique.

Ce dialdéhyde ne réagit pas sur les organo-magnésiens, mais il se prête aux réactions de Perkin.

1° L'anhydride acétique conduit au dipropényloïque-2-4 anisol.

2° L'acétone, au bis (ω -acétyl-vinyl)-2-4 anisol.

3° L'acétophénone, au bis (ω -benzoyl-vinyl)-2-4 anisol.

VI. La cyanuration du dichlorométhyl-2-4 anisol par le cyanure de potassium, en milieu hydroacétonique permet de passer au diéthylnitrile-2-4 anisol, à partir duquel on obtient :

1° Par hydrolyse, au moyen de la potasse alcoolique : le diéthylolique-2-4 anisol;

2° Par action du gaz chlorhydrique, en milieu alcoolique : les diesters de l'acide précédent;

3° Par hydrolyse, à l'aide de l'acide sulfurique : le monoamide de l'acide précédent;

4° Enfin l'hydrogène naissant coupe l'une des chaînes $-CH_2-CN$: un groupement éthylnitrile est transformé en groupement éthyl, l'autre en amine.

VII. Généralisant la méthode de chloroalcoylation, j'ai réalisé, après la chlorométhylation de l'anisol, la chloroéthylation du chlorure d'anisyle obtenu. Ce dérivé m'a permis de préparer l'(α -hydroxyéthyl)-2 méthylol-4 anisol et ses éthers-oxydes.

Ce travail met suffisamment en évidence l'importance de la chloroalcoylation des éthers-oxydes phénoliques dans le but de préparer de nombreux composés aromatiques à chaînes latérales variées.

TABLE DES MATIERES

Introduction. — Chloroalcoylation des composés benzéniques :

Théorie générale de la chloroalcoylation, 1; Historique, 2;
Objet de ce travail, 4.

Chapitre premier. — Préparation et propriétés du dichlorométhyl-2-4 anisol :

Préparation du chlorure d'anisyle, 7; Préparation du dichlorométhyl-2-4 anisol, 8; Constantes du dichlorométhyl-2-4 anisol, 9; Constitution du dichlorométhyl-2-4 anisol, 9; Action de l'acide bromhydrique, 11; Action du magnésium, 12; Action des organo-magnésiens, 14; Hydrogénation du dichlorométhyl-2-4 anisol, 15.

Chapitre II. — Passage du chlorure au diméthylol-2-4 anisol et à quelques éthers-oxydes de ce glycol. — Pyrolyse des éthers-oxydes.

Préparation du diester acétique, 22; Préparation du glycol, 23; Ethers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol, 25; Pyrolyse des diethers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol, 30.

Chapitre III. — Hydrogénation des diethers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol. — Passage aux monoethers-oxydes de ce glycol, ainsi qu'aux éthers-oxydes aldéhydés :

Hydrogénation, 35; Passage à l'alcool méthyl-3 méthoxy-4 benzylique, 40; Passage aux monoethers-oxydes du diméthylol-2-4 anisol, 44; Passage aux éthers-oxydes aldéhydés, 50; Préparation du méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène, 54.

Chapitre IV. — Préparation du méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène. — Réaction des organo-magnésiens. — Son hydrogénation, ainsi que celle de son isomère le méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène et celles des chlorures correspondants :

Préparation du méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène, 59; Action des organo-magnésiens sur le méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène, 61; Hydrogénation du méthoxy-2 méthylal-5 α -méthoxytoluène et du méthylal-3 méthoxy-4 α -méthoxytoluène, 65; Hydrogénation du méthoxy-2 méthylal-5 α -chlorotoluène et du méthylal-3 méthoxy-4 α -chlorotoluène, 68.

Chapitre V. — Préparation du diméthylal-2-4 anisol. — Passage à quelques dérivés :

Préparation du diméthylal-2-4 anisol, 72; Action des organo-magnésiens, 76; Action de l'anhydride acétique, 77; Action de l'acétone, 79; Action de l'acétophénone, 81.

Chapitre VI. — Préparation du diéthylnitrile-2-4 anisol. — Passage à l'acide et à ses esters, à l'amide et à l'amine.

Préparation du dinitrile, 83; Préparation du diacide, 85; Préparation de l'amide, 89; Hydrogénation du dinitrile, 91.

Chapitre VII. — Chloroéthylation du chlorure d'anisyle. — Passage au α -hydroxyéthyl-2 méthylol-4 anisol et à ses éthers-oxydes.

Chloréthylation du chlorure d'anisyle, 97; Préparation de l'éther-oxyde méthylique, 97; Préparation de l'éther-oxyde éthylique, 98; Préparation du α -hydroxyéthyl-2 méthylol-4 anisol, 99; Constitution de ce glycol, 102; Essai de chlorobutylolation, 103.

Conclusion. 104.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

PHOSPHORESCENCE ET SEMI-CONDUCTIBILITÉ ELECTRONIQUE

Vu et approuvé :

Paris, le 12 mars 1940

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY

IMPRIMERIE BIÈRE

18, RUE DU PEUGUE - BX. - 1940

